

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 18 日 (18.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2004/022817 A1(51) 国際特許分類:  
C23F 15/00, B08B 9/02, F16L 58/02

C23G 1/10,

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社キッツ (KITZ CORPORATION) [JP/JP]; 〒261-8577 千葉県 千葉市美浜区中瀬一丁目 10 番 1 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011493

(22) 国際出願日: 2003 年 9 月 9 日 (09.09.2003)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菅谷 哲一 (SUG-AYA, Norikazu) [JP/JP]; 〒408-8515 山梨県 北巨摩郡長坂町 長坂上条 2040 番地 株式会社キッツ長坂工場内 Yamanashi (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

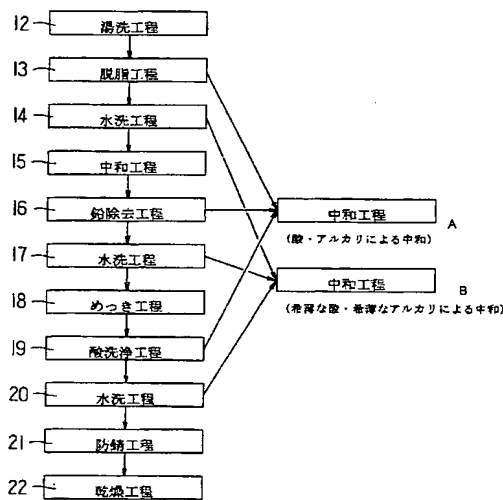
(30) 優先権データ:  
特願2002-262703 2002 年 9 月 9 日 (09.09.2002) JP  
特願2003-149913 2003 年 5 月 27 日 (27.05.2003) JP

(74) 代理人: 小林 哲男 (KOBAYASHI, Tetsuo); 〒105-0004 東京都 港区新橋 6 丁目 17 番 2 号 御成門ビル別館 7 階 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PREVENTING ELUTION OF LEAD AND/OR NICKEL FROM COPPER ALLOY PIPING MATERIAL SUCH AS VALVE OR PIPE JOINT AND COPPER ALLOY PIPING MATERIAL, AND FLUID FOR USE IN CLEANING PIPING MATERIAL

(54) 発明の名称: バルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法及びその銅合金製配管器材並びにその配管器材洗浄処理用処理液



12...HOT WATER WASHING STEP

13...DEGREASING STEP

14...WATER WASHING STEP

15...NEUTRALIZATION STEP

16...LEAD REMOVAL STEP

17...WATER WASHING STEP

18...METAL PLATING STEP

19...ACID WASHING STEP

20...WATER WASHING STEP

21...RUST INHIBITION STEP

22...DRYING STEP

A...NEUTRALIZATION STEP (NEUTRALIZATION WITH ACID OR ALKALI)

B...NEUTRALIZATION STEP (NEUTRALIZATION WITH DILUTE ACID OR DILUTE ALKALI)

(57) Abstract: A method for preventing the elution of lead and/or nickel from a copper alloy piping material such as a valve or a pipe joint into a fluid, which comprises cleaning at least the portion contacting with a fluid of the copper alloy piping material containing lead and/or nickel with a cleaning fluid containing nitric acid and hydrochloric acid as an inhibitor under a condition such that the temperature and time are sufficient for effectively removing lead and/or nickel, and forming a coating film on the surface of the portion contacting with a fluid by the action of the above-mentioned hydrochloric acid, to thereby effectively remove lead and/or nickel from the surface layer of the portion contacting with a fluid. The method allows the prevention of the elution of nickel through the removal of the nickel attached to the inner surface of a piping material with reliability and allows the efficient (with respect to treating temperature, treating time, and the like) treatment for preventing the elution of lead and/or nickel. The method also allows the utilization of products obtained by neutralization of various fluids having been used in treatments for preventing the above-mentioned elution as water for industrial use, which leads to great reduction of the cost for the above treatment and to the provision of an environmentally friendly technology.

(57) 要約: 配管器材内面に付着したニッケルを確実に除去することで、ニッケル溶出を防止し、また、効率的 (処理温度、処理時間等) な鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方の溶出防止処理を可能にすると共に、溶出防止処理に用いた各種流体を中和処理し、工業用水として利用可能にすることにより、大幅なコスト削減を可能にし、環境への影響を十分配慮した技術を提供する。硝酸と、インヒビターとして

塩酸を添加した洗浄液によって、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を効果的に除去する処理温

[続葉有]

WO 2004/022817 A1



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## 明 細 書

バルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法及びその銅合金製配管器材並びにその配管器材洗浄処理用処理液

## 技術分野

本発明は、鉛を含有するバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛溶出防止法及びその銅合金製配管器材、更には、表面にニッケルを含むめっき等を施したバルブ・管継手、水栓等の銅合金製配管器材のニッケル溶出防止法及びその銅合金製配管器材、並びにその配管器材洗浄処理用処理液に関し、詳しくは、例えば、鉛を含有する青銅、黄銅等の銅合金製の水道用バルブ、給水給湯用バルブや管継手、ストレーナ、或いはその他の配管器材を酸洗浄して、水道水などの流体が接液しても鉛が溶出しないようにして鉛溶出基準を満たすようにし、更には、表面にニッケルめっき等を施した給水給湯用バルブや管継手、水栓、パイプ、或いはその他の配管器材を酸洗浄して、水道水などの流体が接液してもニッケルが溶出しないようにしてニッケルの溶出指針を満たすようにすると共に、効率的（処理温度、処理時間等）に鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方の溶出防止処理を可能にすることに加え、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方の溶出防止処理に用いた各種流体を中和処理し、工業用水として利用可能にしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法及びその銅合金製配管器材、並びにその配管器材洗浄処理用処理液に関する。

## 背景技術

通常、水道用、給水給湯用の配管には、バルブ、管継手、ストレーナ、

或いはその他の配管器材が設けられており、これらの配管器材は、鑄造性、機械加工性並びに経済性に優れた青銅や黄銅などの銅合金製のものが多く用いられている。

特に、青銅や黄銅製のバルブや継手は、青銅にあつては鑄造性や機械加工性を、黄銅にあつては切削性や熱間鍛造性等の特性を良好にするため、鉛（Pb）を所定量添加した合金が使用されている。

しかし、このような鉛を含有した青銅・黄銅製のバルブに水道水などの流体を供給すると、バルブの接液部表面層に析出している鉛含有金属の鉛部分が水道水に溶出することが考えられる。

そこで、従来より飲用に供せられる水道水は、特定の方法によって行う評価検定方法によって、鉛溶出の水質基準が規定され、これに適合するものでなければならない。

鉛は人体に有害な物質であることから、その溶出量は、極力少なくする必要があり、最近では、バルブ等の配管器材における鉛溶出の水質基準の規制が更に厳しくなりつつある。

このような状況下において、これらの条件を満足するバルブ等の配管器材の開発が切望され、酸洗浄処理、又はアルカリ洗浄処理等の各種の鉛溶出防止法が提案されている。

現在実施されている酸洗浄処理による鉛溶出防止法として、例えば、特許第3345569号公報のように、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛を含有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を洗浄して、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を脱鉛化する技術が知られている。

また、現在実施されているアルカリ洗浄処理による鉛溶出防止法として、例えば、特許第3182765号公報のように、鉛含有銅合金を、酸化剤を添加したアルカリ性のエッチング液に浸漬し、鉛含有銅合金材

の表面の鉛を選択的に溶解除去する技術が知られている。

しかしながら、特許第 3 1 8 2 7 6 5 号公報は、一連の処理工程のなかで、頻繁に温度変化を伴うため、処理における熱エネルギーのロスが生じるという問題を有している。

さらに、特許第 3 1 8 2 7 6 5 号公報のように、鉛含有銅合金材の外部表面をめっきしながら、同時に内部表面の鉛溶出低減処理を行う技術が開示されている。

バルブ、管継手、水栓等の配管器材には、外部表面の美観、耐食性、及び耐摩耗性の向上等の目的でニッケルめっきをはじめとした各種めっき処理が施されているが、配管器材に水道水などの流体を供給すると、このニッケル成分が溶出するおそれがある。このニッケルは、人体に入った場合、腸でほとんど吸収されないことから経口毒性は低いが、アレルギー等を引き起こすという問題を有している。そこで、WHO の飲料水ガイドライン改定案や、厚生労働省で検討されている管理項目指針案のニッケル溶出上限値 ( $0.02 \text{ mg/l}$ 、或いは  $0.01 \text{ mg/l}$ ) を満たす配管器材が求められている。

さらに、鉛溶出防止処理に用いた各種流体をただちに廃液とするのではなく、工業用水として再利用可能にすることにより、大幅なコスト削減を可能にし、環境への影響を十分配慮した技術が求められている。

本発明は、上記の実情に鑑みて鋭意研究の結果開発に至ったものであり、鉛を含有した金属製の配管器材の使用に際して、従来の基準と比較して鉛溶出量を大幅に削減し、更には、表面にニッケルめっき等を施した配管器材においては、配管器材内面に付着したニッケルを確実に除去することで、ニッケル溶出を防止し、また、効率的（処理温度、処理時間等）な鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方の溶出防止処理を可能にすると共に、溶出防止処理に用いた各種流体を中和処理し、工業用

水として利用可能にすることにより、大幅なコスト削減を可能にし、環境への影響を十分配慮した技術を提供することを目的としたものである。

#### 発明の開示

上記の目的を達成するため、本発明は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛を含有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化するようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛溶出防止法である。

また、他の発明は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理するようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

前記洗浄液のうち、インヒビターとしての塩酸により、接液部表面に  $\text{Cl}^-$  イオンによる膜を形成するようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

前記洗浄液の硝酸濃度  $c$  を  $0.5 \text{ wt} \% < c < 7 \text{ wt} \%$ 、塩酸濃度  $d$  を  $0.05 \text{ wt} \% < d < 0.7 \text{ wt} \%$  としたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

前記処理温度を  $10^\circ\text{C}$  以上  $50^\circ\text{C}$  以下としたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

前記処理時間を20秒から30分としたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

さらに他の発明は、少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、酸洗浄工程、及び酸洗浄工程後の水洗工程とからなるバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛溶出防止法である。

さらに他の発明は、少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、めっき工程と、酸洗浄工程、及び酸洗浄工程後の水洗工程とからなるバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

前記めっき工程前に鉛除去工程を設けたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

前記鉛除去工程の洗浄液は、前記酸洗浄工程の洗浄液と同一成分、同一濃度としたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

前記鉛除去工程で用いた洗浄液を、前記酸洗浄工程の洗浄液として再利用したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

少なくとも、前記脱脂工程から排出されるアルカリ性廃液と、前記酸洗浄工程から排出される酸性廃液とを混合して中和処理すると共に、前記脱脂工程後の水洗工程から排出される希薄なアルカリ性廃液と、前記酸洗浄工程後の水洗工程から排出される希薄な酸性廃液とを混合して中和処理するようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

前記脱脂工程前に湯洗工程を設けることで、付着物を除去するようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

前記脱脂工程後の水洗工程を経た後に、中和工程を設けることで、アルカリ成分を完全に中和除去するようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

前記酸洗浄工程後の水洗工程を経た後に、防錆工程を設けたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

前記銅合金製配管器材N個を1ユニット分として、各ワークにエアポケットが生じないよう容器内に配置し、各工程において、前記銅合金製配管器材を同時に処理するようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

鑄造後、又は鍛造後加工した構成部品を個々に脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理して完成品に組み立てるようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

鑄造後、又は鍛造後加工した複数の部品で構成された完成品の状態で脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理するようにしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理する銅合金は、黄銅又は青銅であるバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

前記配管器材は、表面にニッケルを含んだめっき処理を施した器材であるバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法である。

さらに他の発明は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛を含有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化



したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

さらに他の発明は、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

さらに他の発明は、少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、酸洗浄工程と、及び酸洗浄工程後の水洗工程とを順次経て処理したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

さらに他の発明は、少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、めっき工程と、酸洗浄工程と、及び酸洗浄工程後の水洗工程とを順次経て処理したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

前記めっき工程前に鉛除去工程を設けて処理したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

前記脱脂工程前に湯洗工程を設けることで、付着物を除去したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

前記脱脂工程後の水洗工程を経た後に、中和工程を設けることで、アルカリ成分を完全に中和除去したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

前記酸洗浄工程後の水洗工程を経た後に、防錆工程を設けて防錆処理をしたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

鋳造後、又は鍛造後加工した構成部品を個々に脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理して、完成品に組み立てたバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

鑄造後、又は鍛造後加工した複数の部品で構成された完成品の状態で脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理したバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理した銅合金は、黄銅又は青銅である。

黄銅は、耐脱亜鉛化した材料である。

前記配管器材は、表面にニッケルを含んだめっき処理を施した器材であるバルブ・管継手等の銅合金製配管器材である。

さらに他の発明は、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を洗浄処理して、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を除去するための洗浄液として、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した混酸からなる銅合金製配管器材洗浄処理用処理液である。

前記配管器材は、表面にニッケルを含んだめっき処理を施した器材である銅合金製配管器材洗浄処理用処理液である。

本発明によると、バルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛溶出量を大幅に削減することが可能となり、また、金属面の変色もなく、鉛溶出量が削減され、本発明は、配管器材としてその実用的価値が極めて高く、しかも、現状の製品に本発明をそのまま適用することができる等の有用な効果を有することが可能となる。

更には、表面にニッケルめっき等を施した配管器材において、配管器材内面に付着したニッケル、及び接液部表層に存在するニッケルを確実に除去することで、ニッケル溶出を防止し、また、効率的（処理温度、処理時間等）な鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方の溶出防止処理ができると共に、各処理工程で用いた各種流体を中和処理し、工業用水として利用可能にすることにより、大幅なコスト削減を可能にし、環

境への影響を十分配慮することが可能となる。

酸洗浄処理を常温で行なうことができることから、一連の処理工程の中では頻繁な温度変化がなく、処理における熱エネルギーのロスを抑えることができると共に、処理槽に加温装置などを設ける必要がなく、さらにコスト削減することが可能となる。

更には、防錆処理前において、50℃を超えるような高温に曝されることがないため、高温に起因する配管器材表面の変色を生じることなく、防錆処理を行なうことが可能となる。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、(a)専用容器を示した斜視図であり、(b)鋳造後加工したバルブ部品を専用容器に配置した説明図であり、(c)鋳造後加工した複数の部品で構成されたバルブ（完成品）を専用容器に配置した説明図である。

第2図は、(a)ワークにエアポケットが生じない置き方を示した説明図であり、(b)ワークにエアポケットが生じる置き方を示した説明図である。

第3図は、本発明における鉛溶出防止処理工程を示したブロック図である。

第4図は、本発明における鉛溶出防止処理工程の一例を示したフローチャートである。

第5図は、表4の結果を示したグラフである。

第6図は、本発明における鉛・ニッケル溶出防止処理工程の一例を示したフローチャートである。

第7図は、EPMA（X線マイクロアナライザ）による分析部位を示した供試品の断面図である。

第 8 図は、ニッケルクロムめっき処理が施された J I S 横水栓 (C A C 4 0 6 製) 内面の E P M A (X 線マイクロアナライザ) によるニッケル分布を示した写真である。

第 9 図は、ニッケルクロムめっき処理が施された J I S 横水栓 (C A C 4 0 6 製) 内面の E P M A (X 線マイクロアナライザ) による鉛分布を示した写真である。

第 1 0 図は、ニッケルクロムめっき処理が施された J I S 横水栓 (C A C 4 0 6 製) 内面の電子顕微鏡写真である。

第 1 1 図は、ニッケルめっき等の処理が施された配管器材内面の結晶粒界における鉛とニッケルの存在状況を示した説明図である。

第 1 2 図は、ニッケルクロムめっき処理が施された J I S 横水栓 (C A C 4 0 6 製) に、本発明の酸洗浄処理を施した後の内面 (C A C 4 0 6 面) の E P M A (X 線マイクロアナライザ) によるニッケル分布を示した写真である。

第 1 3 図は、ニッケルクロムめっき処理が施された J I S 横水栓 (C A C 4 0 6 製) に、本発明の酸洗浄処理を施した後の内面 (C A C 4 0 6 面) の E P M A (X 線マイクロアナライザ) による鉛分布を示した写真である。

第 1 4 図は、ニッケルクロムめっき処理が施された J I S 横水栓 (C A C 4 0 6 製) に、本発明の酸洗浄処理を施した後の内面 (C A C 4 0 6 面) の E P M A (X 線マイクロアナライザ) による塩素分布を示した写真である。

第 1 5 図は、本発明における鉛・ニッケル溶出防止処理工程の他例を示したフローチャートである。

第 1 6 図は、ニッケル除去反応速度を示したグラフである。

第 1 7 図は、鉛の偏析が多く存在する部分を示した各配管器材の断面

図である。

第 18 図は、洗浄処理前に化学研磨処理を施す鉛溶出防止法の一例を示した工程説明図である。

第 19 図は、化学研磨処理の処理時間と鉛浸出量との関係を示したグラフである。

第 20 図は、青銅 J I S B 2 0 1 1 1 0 K グローブ弁（未処理品）のボデー内面の接液部表面層における鉛の分布を示した模式図である。

第 21 図は、化学研磨処理後の青銅 J I S B 2 0 1 1 1 0 K グローブ弁のボデー内面の接液部表面層における鉛の分布を示した模式図である。

第 22 図は、化学研磨処理を施す鉛溶出防止法を施した青銅 J I S B 2 0 1 1 1 0 K グローブ弁のボデー内面の接液部表面層における鉛の分布を示した模式図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明における鉛溶出防止法を鉛を含有した青銅・黄銅製のバルブに適用した一実施形態を図面に基づいて説明する。

図 1 に示すように、鑄造後、加工を終えたバルブ部品（又は継手、水栓部品等）1 は、搬送中にお互いがぶつかり、打跡やキズがつかない様、網目状で耐熱・耐薬品性を有する専用容器 2 内に並べる。また、並べる際には、各ワーク内に気泡が留まってしまう部位となるエアーポケット 1 1 ができないよう、気泡がワークの上方や側方に排除される方向にワークを配置するのがよく、並べ方についての一例を図 2 に示す。

また、バルブ形状は複雑であるため、各処理槽における浸漬時は、揺動、或いは超音波刺激を与え、わずかに残る気泡も完全に除去することで、バルブ部品 1 の接液部位全体に洗浄液が接するようにする。

図 3 に示すように、バルブ部品 1 は、前記専用容器 2 に入ったままで、後述するすべての工程を行ない、処理後、前記専用容器 2 より取り出して組立工程に入る。なお、本実施形態では各工程へ搬送させる手段としてベルトコンベア 3 を採用している。また、図 1 に示すように、鑄造後、加工を終えた複数の部品で構成された完成品（本実施形態では、バルブ）1 a の状態で酸洗浄することもできる。

C A C 4 0 6 製品を用いて、未処理品、鑄造後洗浄処理し加工（切削加工）したもの、並びに鑄造後加工（切削加工）し洗浄処理したものにおける各鉛浸出量を表 1 に示す。鉛浸出量は、J I S S 3 2 0 0 - 7 「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、配管途中に設置される給水用具として実施した浸出量の補正值である。なお、J I S B 2 0 1 1 青銅弁（C A C 4 0 6 製）1 0 K ねじ込み形仕切弁 呼び径 1 / 2 B で実施した。洗浄処理の条件は、硝酸 4 w t % + 塩酸 0 . 4 w t %、処理温度 2 5 °C、処理時間 1 0 分とし、供試品全体を浸漬処理した。

表 1

C A C 4 0 6 製品の鉛成分測定結果

処理条件	鉛浸出量 (m g / l)
未処理品	0.04
鑄造後洗浄処理し加工したもの	0.017
鑄造後加工し洗浄処理したもの	0.003

また、C 3 7 7 1 製品を用いて、未処理品、鍛造後洗浄処理し加工（切削加工）したもの、並びに鍛造後加工（切削加工）し洗浄処理したものにおける各鉛浸出量を表 2 に示す。鉛浸出量は、J I S S 3 2 0 0 - 7 「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、配管途中に

設置される給水用具として実施した浸出量の補正值である。なお、125型黄銅(C3771)製ねじ込み形仕切弁 呼び径1/2Bで実施した。洗浄処理の条件は、上記CAC406製品の場合と同様である。

表 2

C3771製品の鉛成分測定結果

処理条件	鉛浸出量 (mg/l)
未処理品	0.02
鍛造後洗浄処理し加工したもの	0.012
鍛造後加工し洗浄処理したもの	0.003

表1及び表2に示すように、CAC406製品、及びC3771製品共に、鑄鍛造後加工し洗浄処理したものが、最も鉛浸出量が少ないことが確認できた。

このように、切削加工を行うことにより、配管器材表面に偏析した鉛を予め除去できることに加え、切削加工面は、鑄肌面、或いは鍛上り面と比べ、単位領域当りの表面積が小さくなり、接液部分が減じるため、鉛浸出を抑制することが可能となる。この切削加工を行った後に、本発明の洗浄処理をすることにより、効果的に鉛浸出を抑制することが可能となる。

本発明における鉛溶出防止法の各工程について説明する。

図4は、本発明における鉛溶出防止法の処理工程の一例を示したフローチャートである。

脱脂工程5は、加工時の切削油や防錆油の除去を行なうものである。脱脂が不十分であると、酸洗浄工程8で十分に鉛を除去できないため重要である。

なお、対象品（本実施形態では、バルブ部品1）の汚れがひどい場合

は、脱脂工程 5 前に湯洗工程 4 を設け、付着物を除去しておくとの効果的である。

脱脂工程 5 の実施例を表 3 に示す。表 3 に示す実施例のうち、塩素系有機溶剤による環境への影響、及びエマルジョン洗剤による B O D 増加を防ぐため、アルカリキレート洗剤を採用するのが好ましい。

表 3

脱脂工程 5 の実施例

洗浄剤	温度	時間	洗浄条件
塩素系有機溶剤	常温	5分	浸漬・超音波洗浄
中性エマルジョン洗剤	常温	10分	浸漬・超音波洗浄
アルカリエマルジョン洗剤	常温	10分	浸漬・超音波洗浄
アルカリキレート洗剤	50℃	10分	浸漬、揺動
ジェットスチーム洗浄	—	5分	—

脱脂工程 5 でアルカリ洗剤を用いた場合は、酸洗浄工程 8 前の水洗工程 6 にてよく洗い落とす。また、水洗槽は複数設け、最後の水洗槽を硝酸 7 w t %、塩酸 0. 7 w t % の混酸とし、容器 2 の移動によって持ち込まれたアルカリ洗剤成分を完全に中和除去してもよい。

この処理（中和工程 7）は、中和のために設けた本槽の P H（水素イオン指数）管理を行なうことにより、水洗工程 6 で残存した微量なアルカリ成分を確実に除去でき、酸洗浄工程 8 の酸の中和による劣化を防止し、確実に鉛除去を促進させるためである。

また、本発明は環境問題にも配慮したものであり、廃液処理コストにも注意を払ったものである。

上記したように、本発明は、脱脂工程 5 ではアルカリ洗剤を用いており、鉛を取り除く酸洗浄工程 8 では硝酸（濃度  $a : 0. 5 \text{ w t } \% \leq a \leq$



7 w t %) と塩酸 (濃度  $b : 0.05 \text{ w t \%} \leq b \leq 0.7 \text{ w t \%}$ ) からなる混酸によって除去するものである。

即ち、図 3 及び図 4 に示すように、脱脂工程 5 で汚れたアルカリ洗剤と、酸洗浄工程 8 で重金属を含んだ混酸溶液を共に反応させて中和処理し、沈殿物・浮遊物を固体として取り除き、油分は分離して産廃処理することができるからである。その後、無害となった中和水は、工業用水としての活用も可能である。

また、図 3 及び図 4 に示すように、前記脱脂工程 5 後の水洗工程 6 から排出される希薄なアルカリ性廃液と、前記酸洗浄工程 8 後の水洗工程 9 から排出される希薄な酸性廃液とを混合して中和処理し、沈殿物・浮遊物を固体として取り除き、油分は分離して産廃処理することができる。その後、無害となった中和水は、工業用水としての活用も可能である。

なお、脱脂工程 5 で使用されたアルカリ洗剤廃水の  $\text{mol 濃度} \times \text{廃水量}$  で算出される値と、酸洗浄工程 8 で使用された混酸廃水の  $\text{mol 濃度} \times \text{廃水量}$  で算出される値とを略等しく制御すれば、中和工程 7 で新たにアルカリ、或いは酸溶液を使用せずとも、両廃水を混ぜるのみで中和処理でき、効率的、且つ、量産コストを大幅に低減させることが可能となる。

一方、脱脂工程、及び鉛を取り除く洗浄工程を共にアルカリ溶液中で実施する方法も知られているが、この場合、廃液を処理する際、中和処理するために大量の酸を別途準備しなければならず、大幅なコストアップにつながる。

また、イオン交換膜による廃液のリサイクル手法もあるが、本対象製品であるバルブは、加工後、すぐに専用容器 2 ごと本処理が実施される。よって、専用容器 2 内に残留している微量の切削油、防錆油、その他の付着物が廃液に含まれる。したがって、濾過膜がすぐ目詰まりしてイオ

ン交換膜による廃液のリサイクルは適さない。

ここで、酸洗浄工程 8 における処理温度と処理時間について説明する。

洗浄液は、硝酸（濃度  $a$  :  $0.5 \text{ wt} \% \leq a \leq 7 \text{ wt} \%$ ）と塩酸（濃度  $b$  :  $0.05 \text{ wt} \% \leq b \leq 0.7 \text{ wt} \%$ ）からなる混酸であり、処理温度  $x$  は、 $10^\circ\text{C} \leq x \leq 50^\circ\text{C}$  の温度域であり、好ましくは、常温域である。常温域とは、洗浄液を加熱も冷却もしない状態の温度が取り得る範囲をいい、処理される配管器材の温度や、処理槽外部の雰囲気により変動し得る温度の範囲をいう。具体的には、 $10^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$  の範囲であり、とりわけ、 $15^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$  が好ましく、 $25^\circ\text{C}$  が最適である。処理時間  $y$  は、 $5 \text{ 分} \leq y \leq 30 \text{ 分}$  が好ましい。

処理温度  $x$  を  $10^\circ\text{C} \leq x \leq 50^\circ\text{C}$  とした理由について説明する。

処理温度が  $50^\circ\text{C}$  を上回ると、洗浄液中に沸騰による気泡が目立ち始め、被処理物である配管器材中にエアーポケットが生じ易くなり、洗浄液が配管器材表面に接液しない部分が発生する。また、水及び酸の蒸発が激しくなり、洗浄液等の濃度管理が難しくなると共に、酸の蒸発により処理作業の環境が悪くなるため、処理作業域や作業者の耐酸対策が必要となる。一方、処理温度が  $10^\circ\text{C}$  を下回ると、冷えた配管器材が処理槽に入ってきた場合、洗浄液が  $0^\circ\text{C}$  近くに下がって凍結するおそれがあることから、配管器材を量産処理しても洗浄液が凍結するおそれのない温度として  $10^\circ\text{C}$  以上としている。

処理時間  $y$  を  $5 \text{ 分} \leq y \leq 30 \text{ 分}$  とした理由について説明する。

処理時間が  $30 \text{ 分}$  を超える場合は、処理時間をかけても鉛除去の効率はそれほど上がらず、また、処理時間がかかりすぎて量産処理には不向きである。

一方、処理時間が  $5 \text{ 分}$  を下回る場合は、処理温度を上げてても鉛の溶出防止には不十分であることから  $5 \text{ 分以上}$  としている。

ここで、J I S 1 0 Kゲートバルブ（C A C 4 0 6 製） 呼び径 1 / 2 B を用いて、各処理温度、処理時間での酸洗浄後の鉛成分測定結果を表 4 に示し、表 4 の結果を図 5 に示す。

なお、鉛浸出量は、J I S S 3 2 0 0 - 7 「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、配管途中に設置される給水用具としてコンディショニング及び浸出試験を実施した浸出量の補正值である。

表 4

酸洗浄後の鉛成分測定結果

薬液濃度	温度	時間	鉛浸出量 (m g / l)
硝酸 4w t % 塩酸 0.4w t %	10℃	30分	0.004
硝酸 4w t % 塩酸 0.4w t %	25℃	10分	0.005
硝酸 4w t % 塩酸 0.4w t %	50℃	10分	0.002
硝酸 4w t % 塩酸 0.4w t %	25℃	5分	0.012
硝酸 4w t % 塩酸 0.4w t %	50℃	5分	0.003

表 4 に示すように、処理温度 2 5 ℃、処理時間 5 分では、鉛浸出量が多く、鉛除去は不十分である。

また、処理温度 5 0 ℃、処理時間 1 0 分の処理条件と、処理温度 5 0 ℃、処理時間 5 分の処理条件とでは、鉛浸出量は略同じであったことから、処理時間を 1 0 分かける必要はない。

表 4 の測定結果から、 $y = 250 / x$  (処理温度  $10^{\circ}\text{C} \leq x \leq 50^{\circ}\text{C}$ 、処理時間  $5\text{分} \leq y \leq 30\text{分}$ ) を満たす条件にて洗浄を行うことにより、過剰な処理温度や処理時間にかかることなく、 $0.01\text{mg} / \text{l}$  以下と

いう厳しい鉛溶出基準を満たす銅合金製配管器材を得ることができる。

また、本実施形態では、既存するバルブにも対応可能であり、その際は、パッキン、ガスケット等金属以外の部品も洗浄液に浸漬されるため、洗浄時間、温度、濃度によっては前記部品の劣化も考慮され、その場合は、フッ素ゴム等の耐薬品性材質の部品を用いればよい。

なお、本実施形態では、弁体等のメッキ（クロム、ニッケル）部品が、変食、孔食等の腐食を生じないため、バルブ、水栓金具、管継手等の銅合金製配管器材を完成品の状態で酸洗浄できる利点を有する。

図 3 に示すように、脱脂工程 5、及び酸洗浄工程 8 では処理槽を複数設け、互いにパイプ等で連通する構成としている。そして、最上流の槽へ新しい薬液を補充し、最下流の槽から廃水している。これにより、使用済み薬液処理量をできる限り抑えている。

容器 2 が各層を順番に移動しながら工程を進むため、薬液が著しく劣化するのとは、脱脂工程 5、及び酸洗浄工程 8 の最初の槽である。

よって、使用済み薬液は、図 3 に示すように、各工程の最初の槽より抜き取り、アルカリ洗剤と混酸洗浄液を中和反応させて、析出した固体重金属をろ過して廃棄物として処分し、無害な中和水はそのまま下水処理する。よって、使用済み薬液処理に関するコストを低減できる。

なお、中和工程 7、及び後述する防錆工程 10 は、廃液処理は行わず、自然減に対するつぎ足しのみを行う。

洗浄液は、硝酸等の鉛を侵食する酸を水道水或いは純水に混入したものを使用したり、又は、硝酸にインヒビター効果をもつ塩酸を混合した混酸を水道水或いは純水に混入したものを使用する。この場合、塩酸の  $\text{Cl}^-$  イオンが銅表面に均一に膜を作りながら侵食するので、光沢面を保持しながら侵食する。

このとき鉛部分では、塩酸鉛、硝酸鉛が形成され、そしてこれらの塩

はともに混酸に溶解性であるから、侵食が持続する。

ここで、洗浄液に含まれる酸について説明する。

一般に酸は、鉛を腐食（酸化）させることが知られているが、鉛は酸との反応で酸化被膜を形成し易いため、連続的な腐食をおこしにくい。しかし、硝酸、塩酸、及び有機酸等の酢酸は鉛を連続的に腐食し、中でも硝酸（ $\text{HNO}_3$ ）の腐食速度が最も高い値を示す。

一方、塩酸（ $\text{HCl}$ ）は、硝酸に比して鉛の腐食速度は遅いものの、銅との化合力が高いため、硝酸との混酸で酸洗した場合、硝酸と銅が化学反応して酸化銅（ $\text{Cu}_2\text{O}$ 又は $\text{CuO}$ ）を形成する以前に、バルブの表面に塩化銅（ $\text{CuCl}$ ）皮膜を形成し、硝酸による銅の腐食を抑制するいわゆるインヒビター効果を奏する。したがって、塩酸が含まれることで、バルブの表面の銅の酸化が無くなり、黒く変色するといった不具合を防止して、金属の光沢を維持できる。

また、本発明の銅合金製配管器材洗浄処理用処理液は、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を洗浄処理して、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を除去するための洗浄液であって、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した混酸からなる処理液であるが、後述するように、表面にニッケルを含んだめっき処理を施した器材である銅合金製配管器材は勿論、その他、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を有するあらゆる器材等において、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を除去するための好適な処理液として用いることができる。

酸洗浄工程 8 後、速やかに水洗し（水洗工程 9）、リン酸とリン酸塩水溶液に浸漬させる（防錆工程 10）。酸洗浄工程 8 では、鉛と共に亜鉛も溶出除去しているため、空气中に乾燥放置すると錆びやすくなるため、リン酸、及びリン酸塩水溶液に浸漬させ、防錆処理を行う。

また、70～80℃水溶液中で行うことにより、湯洗工程も兼ね備えている。防錆工程10の実施例を表5に示す。

表 5

防錆工程10の実施例

薬液濃度	温度	時間
市販リン酸皮膜液 1wt%	70℃	5分

なお、本例では、防錆処理にリン酸皮膜処理を用いたが、湯洗工程後、例えば、ベンゾトリアゾールを成分とする市販防錆剤とする処理でもよく、実施例を表6に示す。

表 6

ベンゾトリアゾールによる皮膜処理工程の実施例

処理工程	温度	時間
湯洗工程	70℃	5分
防錆工程 ベンゾトリアゾールを 成分とする市販防錆剤	40℃	20秒

すべての工程を通過した容器2は、組立工程に運ばれ、容器2よりバルブ部品（又は継手部品等）1を取り出し、組立・検査を行う。なお、この検査工程にて再び水没テストを実施するため、バルブは完全に乾燥していなくて良い。

表7にCAC406製品の処理後の鉛成分測定結果を、表8にC3771製品の処理後の鉛成分測定結果を表す。

表 7

C A C 4 0 6 製品の鉛成分測定結果

工程	実施条件	処理時間
湯洗工程	50℃湯洗槽	5分浸漬
脱脂工程	50℃アルカリキレート洗剤 50 g / l	10分浸漬
水洗工程	常温	10分浸漬
洗浄工程	常温、硝酸 4w t %、塩酸 0.4w t %混酸	10分浸漬
水洗工程	常温	10分浸漬
防錆工程	70℃市販リン酸皮膜液 1w t %	30秒浸漬
浸出試験結果	JIS B 2011 青銅弁 10K ねじ込み形仕切弁 呼び径1/2で実施	0.003m g / l

表 8

C 3 7 7 1 製品の鉛成分測定結果

工程	実施条件	処理時間
湯洗工程	50℃湯洗槽	5分浸漬
脱脂工程	50℃アルカリキレート洗剤 50 g / l	10分浸漬
水洗工程	常温	10分浸漬
洗浄工程	常温、硝酸 4w t %、塩酸 0.4w t %混酸	10分浸漬
水洗工程	常温	10分浸漬
防錆工程	70℃市販リン酸皮膜液 1w t %	30秒浸漬
浸出試験結果	125型 黄銅製ねじ込み形仕切弁 呼び径1/2で実施	0.003m g / l

したがって、表 7 及び表 8 に示すように、CAC 406 製品、及び C 3771 製品共に、鉛浸出量を  $0.003 \text{ mg/l}$  という極めて微量にすることが実現できた。

次に、本発明における鉛・ニッケル溶出防止法の一実施形態を図面に基づいて説明する。

上述した鉛溶出防止法と同様、図 1 に示すように、鑄造後、加工を終えたバルブ部品（又は継手、水栓部品等）1 は、搬送中にお互いがぶつかり、打跡やキズがつかない様、網目状で耐熱・耐薬品性を有する専用容器 2 内に並べる。また、並べる際には、各ワーク内に、気泡が留まってしまう部位となるエアポケット 11 ができない様、気泡がワークの上方や側方に排除される方向にワークを配置するのがよい。

また、バルブ形状は複雑であるため、各処理槽における浸漬時は、揺動、或は超音波刺激を与え、わずかに残る気泡も完全に除去することで、バルブ部品の接液部位全体に洗浄液が接するようにする。

バルブ部品 1 は、前記専用容器 2 に入ったままですべての工程を行ない、処理後、前記専用容器 2 より取り出して組立工程に入る。また、鑄造後、加工を終えた複数の部品で構成された完成品（本実施形態では、バルブ）1a の状態で酸洗浄することもできる。

本発明における鉛・ニッケル溶出防止法の各工程について説明する。

図 6 は、本発明における鉛・ニッケル溶出防止法の処理工程の一例を示したフローチャートであり、この処理工程は、鉛の含有量が比較的多い配管器材について特に好適である。

本実施形態における鉛・ニッケル溶出防止法を構成する湯洗工程 12 と、脱脂工程 13 と、脱脂工程 13 後の水洗工程 14 と、及び中和工程 15 は、上述した鉛溶出防止法における湯洗工程 4 と、脱脂工程 5 と、脱脂工程 5 後の水洗工程 6 と、及び中和工程 7 と同一の処理条件である。



図 6 に示すように、本実施形態では、めっき工程 18 前に鉛除去工程 16 を設けているが、この鉛除去工程 16 は、上述した鉛溶出防止法の酸洗浄工程 8 と同一の処理条件を採用しており、したがって、洗浄液は、硝酸（濃度  $a : 0.5 \text{ wt} \% \leq a \leq 7 \text{ wt} \%$ ）と塩酸（濃度  $b : 0.05 \text{ wt} \% \leq b \leq 0.7 \text{ wt} \%$ ）からなる混酸であるが、これに限定されるものではなく、別条件の酸洗浄処理、或いはアルカリ洗浄処理であってもよく、また、金属表面に鉛が偏析し易い配管器材の場合には、この鉛除去工程 16 前に、化学研磨処理等を施すようにしてもよい。

鉛除去工程 16 後、水洗工程 17 にて鉛除去工程 16 の洗浄液を十分に落とす。場合によっては、この水洗工程 17 を省略したり、この水洗工程 17 後に乾燥工程を設けてもよい。

めっき工程 18 は、既知のめっき処理であり、本例では、ニッケルクロムめっき処理を行う。

酸洗浄工程 19 は、上述した鉛溶出防止法における酸洗浄工程 8 と略同一の処理条件であり、したがって、洗浄液は、硝酸（濃度  $c : 0.5 \text{ wt} \% < c < 7 \text{ wt} \%$ ）と塩酸（濃度  $d : 0.05 \text{ wt} \% < d < 0.7 \text{ wt} \%$ ）からなる混酸である。この酸洗浄工程 19 は、ニッケルの除去を目的としているが、後述する他の実施形態に示すように、この酸洗浄工程 19 でニッケル除去と鉛除去を行うことも可能である。

また、本例では、酸洗浄工程 19 の洗浄液と、前記鉛除去工程 16 の洗浄液は略同一成分、同一濃度であるので、洗浄液を複数種類用意する必要がない。したがって、鉛除去工程 16 で用いた洗浄液を、酸洗浄工程 19 で用いることもでき、使用済みの薬液の処理量を低減することができる。これは、本発明の硝酸（濃度  $a : 0.5 \text{ wt} \% \leq a \leq 7 \text{ wt} \%$ ）と塩酸（濃度  $b : 0.05 \text{ wt} \% \leq b \leq 0.7 \text{ wt} \%$ ）からなる混酸は、鉛の除去処理を継続しても、除去能力の低下が穏やかであり、しかも、

着色がほとんど生じないことから、このような再利用が可能となる。

酸洗浄工程 19 後、水洗工程 20 で速やかに水洗し、防錆工程 21 にてリン酸とリン酸塩水溶液に浸漬させる。なお、防錆工程 21 の処理条件は、鉛溶出防止法における防錆工程 10 と同一の処理条件である。

また、本例では、防錆工程 21 後、乾燥工程 22 を設けており、約 5 分間、70℃の温風で水分を除去している。

ここで、ニッケルめっき処理等が施された配管器材におけるニッケル溶出について説明する。

例えば、電気めっきであるニッケルクロムめっきでは、配管器材をめっき液中に浸漬し、電極と対向する配管器材の外面に、ニッケルをバインダーとしてクロムの層を形成する。一方、配管器材の内面（接液部表面等）は、電極と対向しないため、めっき層は形成されないことから、ニッケルも存在しないと考えられていたが、後述する E P M A（X線マイクロアナライザ）による分析の結果、ニッケル成分の存在が確認された。さらに分析を行った結果、このニッケルは、めっきによる金属ニッケルではなく、めっき液中のニッケル塩成分（硫酸ニッケルや塩化ニッケル）がめっき工程後も配管器材内部に留まり、乾燥して配管器材内面に付着したものであることが判明した。

上記 E P M A（X線マイクロアナライザ）による分析の結果を表 9 に示す。

供試品は、ニッケルクロムめっき処理が施された J I S 横水栓（C A C 4 0 6 製）呼び径 25 A・内容積 40 m l と、めっき処理が施されていない J I S 横水栓（C A C 4 0 6 製）呼び径 25 A・内容積 40 m l で実施し、分析条件は、3 m m × 2 m m 平面、深さ約 1.0 μ m の金属表層の金属元素を分析した。なお、図 7 は、E P M A（X線マイクロアナライザ）による分析部位を示したものであり、図中 23 はめっき層で

あり、図中 2 4 は E P M A ( X 線マイクロアナライザ ) 分析部である。

表 9

供試品	ニッケル値 (w t %)
めっきなし	0.1
めっきあり	2.39

表 9 に示すように、ニッケルクロムめっき処理が施されていない供試品の内面では、0.1 w t % のニッケル値を示すのに対し、ニッケルクロムめっき処理が施された供試品の内面では、2.39 w t % のニッケル値を検出した。

図 8 は、図 7 に示すニッケルクロムめっき処理が施された J I S 横水栓 ( C A C 4 0 6 製 ) 呼び径 2 5 A ・内容積 4 0 m l 内面の E P M A ( X 線マイクロアナライザ ) によるニッケル分布を示した写真であり、図 9 は、鉛分布を示した写真である。なお、E P M A ( X 線マイクロアナライザ ) 測定の加速電圧は 3 0 K v 、照射電流は 1 0 n A で実施した。

図 8 及び図 9 に示すように、ニッケルクロムめっき処理が施された供試品の内面 ( C A C 4 0 6 面 ) においては、ニッケルと鉛が測定面の部分的、且つ、略同位置に存在することが確認され、また、図 1 0 の電子顕微鏡写真から明らかであるように、この両元素の存在位置は、金属表面の結晶粒界位置と一致している。

複雑な流路を有する水栓等の配管器材は、砂型鑄造成形の際、砂粒と砂粒の隙間が局部的に冷却が遅くなるために、この隙間に溶湯から放出されたガスが集中して最終凝固部となり、その結果、配管器材の表面層、とりわけ、結晶粒界位置に融点の低い鉛が晶出する。この結晶粒界位置はくぼみ部となることから、図 1 1 に示すように、結晶粒界 2 5 に鉛 2 6 が偏析し、この上のくぼみ部にめっき液が残留して乾燥し、ニッケル

塩 2 7 が付着したものと考えられる。水栓等の配管器材は、複雑な流路を有しているがゆえに、内部に残留しためっき液を排除しにくいことから、ニッケル塩の付着が顕著になったものと考えられる。

このことから、図 1 1 に示すように、結晶粒界 2 5 に鉛 2 6 が偏析し、その上にめっき液のニッケル塩 2 7 が付着したものと考えられる。

なお、図示しないが、ニッケルクロムめっき処理が施された供試品の外面（めっき面）においては、めっきの成分であるニッケルとクロムが測定面の全面にわたって検出され、塩素は、外面（めっき面）及び内面ともに確認されなかった。

以上のことから、ニッケルめっき等の処理を施した配管器材の内面には、ニッケルが付着していることが判った。

次に、本発明の酸洗浄処理を C A C 4 0 6 製品に適用して、鉛及びニッケルの浸出量を測定し、その測定結果を表 1 0 に示す。

供試品は、ニッケルクロムめっき処理が施された J I S 横水栓（C A C 4 0 6 製）呼び径 2 5 A ・内容積 4 0 m l で実施した。酸洗浄の処理条件は、硝酸 4 w t % + 塩酸 0 . 4 w t %、処理温度 2 5 ℃、処理時間 1 0 分とし、供試品全体を浸漬処理した。浸出量は、J I S S 3 2 0 0 - 7 「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、配管末端に設置される給水用具としてコンディショニング及び浸出試験を実施した浸出量の補正值である。

表 1 0

処理条件	鉛浸出量(m g / l)	ニッケル浸出量(m g / l)
未処理品	0.04	0.05
洗浄処理品	0.003	0.002

表 1 0 に示すように、酸洗浄処理を施していない供試品（未処理品）

の鉛浸出量は $0.04 \text{ mg/l}$ であるのに対し、酸洗浄処理を施した供試品（洗浄処理品）の鉛浸出量は $0.003 \text{ mg/l}$ であった。また、酸洗浄処理を施していない供試品（未処理品）のニッケル浸出量は $0.05 \text{ mg/l}$ であるのに対し、酸洗浄処理を施した供試品（洗浄処理品）のニッケル浸出量は $0.002 \text{ mg/l}$ であった。したがって、本発明の酸洗浄処理を施すことにより、 $0.01 \text{ mg/l}$ 以下という鉛溶出基準値、及び $0.01 \text{ mg/l}$ 、或いは $0.02 \text{ mg/l}$ 以下というニッケル溶出指針値を満足することが確認できた。

次に、本発明の酸洗浄処理をC3771製品に適用して、鉛及びニッケルの浸出量を測定し、その測定結果を表11に示す。

供試品は、ニッケルクロムめっき処理が施された10Kボール弁（C3771製）呼び径1/2Bで実施した。酸洗浄の処理条件は、硝酸4wt%+塩酸0.4wt%、処理温度25℃、処理時間10分とし、供試品全体を浸漬処理した。浸出量は、JIS S3200-7「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、配管途中に設置される給水用具としてコンディショニング及び浸出試験を実施した浸出量の補正值である。

表 1 1

処理条件	鉛浸出量(mg/l)	ニッケル浸出量(mg/l)
未処理品	0.008	0.015
洗浄処理品	0.001	0.001

表11に示すように、酸洗浄処理を施していない供試品（未処理品）の鉛浸出量は $0.008 \text{ mg/l}$ であるのに対し、酸洗浄処理を施した供試品（洗浄処理品）の鉛浸出量は $0.001 \text{ mg/l}$ であった。また、酸洗浄処理を施していない供試品（未処理品）のニッケル浸出量は $0.$

0.15 mg/l であるのに対し、酸洗浄処理を施した供試品（洗浄処理品）のニッケル浸出量は 0.001 mg/l であった。これにより、本発明の酸洗浄処理を施すことにより、0.01 mg/l 以下という鉛溶出基準値、及び 0.01 mg/l、或いは 0.02 mg/l 以下というニッケル溶出指針値を満足することが確認できた。

図 12 は、ニッケルクロムめっき処理が施された J I S 横水栓（CAC 406 製）呼び径 25 A・内容積 40 ml に、本発明の酸洗浄処理を施した後の内面（CAC 406 面）の EPMA（X 線マイクロアナライザ）によるニッケル分布を示した写真であり、図 13 は、鉛分布を示した写真であり、図 14 は、塩素分布を示した写真である。

図 12 に示すように、ニッケルは完全に除去されてなくなっており、また、図 13 に示すように、鉛もほとんど除去されていることが確認できた。なお、酸洗浄処理後の内面においては、図 14 に示すように、塩素が測定面の全面にわたって検出され、接液部表面に  $\text{Cl}^-$  イオンによる膜を形成していることが確認された。また、図示しないが、酸洗浄処理後の外面（めっき面）においては、めっきの成分であるニッケルとクロムが測定面の全面にわたって検出されており、めっき面の外観等には全く影響はない。

したがって、本発明の酸洗浄処理によれば、硝酸（濃度  $c$  : 0.5 wt % <  $c$  < 7 wt %）や塩酸（濃度  $d$  : 0.05 wt % <  $d$  < 0.7 wt %）、とりわけ、硝酸が先ずニッケルに作用して、硝酸ニッケルの状態で配管器材の表面からニッケルを除去し、その後、直ちにニッケルの下方に存在する鉛に作用してこれを除去することから、一度の酸洗浄処理により、同時に鉛とニッケルを除去することができる。

なお、ニッケルは、例えば、水酸化ナトリウム等のアルカリ及び硫酸に対する耐食材料であることから、これらの液では、その濃度や温度に

係わらず、ニッケルを除去することができない。

このように、ニッケルクロムめっきを施した配管器材を処理するとき、本発明であれば、鉛とニッケルを除去できるが、アルカリ及び硫酸では、ニッケル下方の鉛を除去しにくくなる。

さらに、上述した鉛溶出防止法で説明したが、本発明は環境問題にも配慮したもので、廃液処理コストにも注意を払ったものである。

本発明は、脱脂工程 13 ではアルカリ洗剤を用いるが、ニッケルを取り除く酸洗浄工程 19 では硝酸（濃度  $c : 0.5 \text{ wt} \% < c < 7 \text{ wt} \%$ ）と塩酸（濃度  $d : 0.05 \text{ wt} \% < d < 0.7 \text{ wt} \%$ ）からなる混酸によって除去するものである。

即ち、図 6 に示すように、脱脂工程 13 で汚れたアルカリ洗剤と、酸洗浄工程 19 で重金属を含んだ混酸溶液を共に反応させ中和処理し、沈殿物・浮遊物を固体として取り除き、油分は分離して産廃処理することができるからである。なお、本実施形態では、鉛除去工程 16 の洗浄液は、酸洗浄工程 19 の洗浄液と同一であるので、脱脂工程 13 で汚れたアルカリ洗剤と反応させ中和処理し、沈殿物・浮遊物を固体として取り除き、油分は分離して産廃処理することができる。その後、無害となった中和水は、工業用水としての活用も可能である。

また、図 6 に示すように、前記脱脂工程 13 後の水洗工程 14 から排出される希薄なアルカリ性廃液と、前記鉛除去工程 16 後の水洗浄工程 17、及び前記酸洗浄工程 19 後の水洗工程 20 から排出される希薄な酸性廃液とを混合して中和処理し、沈殿物・浮遊物を固体として取り除き、油分は分離して産廃処理することができる。その後、無害となった中和水は、工業用水としての活用も可能である。その他、上記各排出液を既存のめっき処理液の中和処理にて無害化するようにしてもよい。したがって、新たに廃液処理の設備を設ける必要がない。

本実施形態においては、脱脂工程 1 3 や水洗工程 1 4 から排出されるアルカリ性廃液を用いているが、鉛除去に既知のアルカリ洗浄処理を使用している場合には、これを使用してもよい。

このように、一連の処理工程で使用されたアルカリ性廃液と酸性廃液とで中和処理することが本発明の特徴とするところである。

なお、脱脂工程 1 3 で使用されたアルカリ洗剤廃水の  $m \circ l$  濃度  $\times$  廃水量で算出される値と、鉛除去工程 1 6、及び酸洗浄工程 1 9 で使用された混酸廃水の  $m \circ l$  濃度  $\times$  廃水量で算出される値とを略等しく制御すれば、中和工程 1 5 で新たにアルカリ、或いは酸溶液を使用せずとも、両廃水を混ぜるのみで中和処理でき、効率的、且つ、量産コストを大幅に低減させることが可能となる。

次に、本発明における鉛・ニッケル溶出防止法についての他例を説明する。

図 1 5 は、本発明における鉛・ニッケル溶出防止法の処理工程の他例を示したフローチャートであり、この処理工程は、鉛を含有してない、或いは鉛の含有量が比較的少ない配管器材について特に好適である。

本実施形態における鉛・ニッケル溶出防止法を構成する湯洗工程 1 2 と、脱脂工程 1 3 と、脱脂工程 1 3 後の水洗工程 1 4 と、及び中和工程 1 5 は、上述した鉛溶出防止法における湯洗工程 4 と、脱脂工程 5 と、脱脂工程 5 後の水洗工程 6 と、及び中和工程 7 と同一の処理条件である。また、図 1 5 に示すように、めっき工程 1 8 前には鉛除去工程を設けず、酸洗浄工程 1 9 において、鉛とニッケルを除去する。なお、めっき工程 1 6 と、酸洗浄工程 1 9 と、酸洗浄工程 1 9 後の水洗工程 2 0 と、防錆工程 2 1 と、及び乾燥工程 2 2 は、上述した鉛・ニッケル溶出防止法における各工程と同一処理条件である。

ここで、本発明の酸洗浄処理を C 3 7 7 1 製品に実施して、各処理温



度、処理時間での酸洗浄処理後の鉛及びニッケルの浸出量を測定し、その測定結果を表 1 2 に示す。

供試品は、ニッケルクロムめっき処理を施した J I S 1 0 K ボール弁 ( C 3 7 7 1 製 ) 呼び径 1 / 2 B で実施した。なお、鉛浸出量は、J I S S 3 2 0 0 - 7 「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、配管途中に設置される給水用具としてコンディショニング及び浸出試験を実施した浸出量の補正值である。

表 1 2

薬液濃度	温度	時間	鉛浸出量(m g / l )	ニッケル浸出量(m g / l )
硝酸 4w t % 塩酸 0.4w t %	10℃	30分	0.002	0.003
硝酸 4w t % 塩酸 0.4w t %	25℃	10分	0.002	0.001
硝酸 4w t % 塩酸 0.4w t %	50℃	10分	0.001	0.001
硝酸 4w t % 塩酸 0.4w t %	25℃	5分	0.009	0.009
硝酸 4w t % 塩酸 0.4w t %	50℃	5分	0.002	0.001

表 1 2 に示すように、 $y = 250 / x$  (処理温度  $10^{\circ}\text{C} \leq x \leq 50^{\circ}\text{C}$ 、処理時間  $5 \text{分} \leq y \leq 30 \text{分}$ ) を満たす条件にて洗浄を行うことにより、過剰な処理温度や処理時間をかけることなく、 $0.01 \text{mg} / \text{l}$  以下という鉛溶出基準値、及び  $0.01 \text{mg} / \text{l}$ 、或いは  $0.02 \text{mg} / \text{l}$  以下というニッケル溶出指針値を満足することが確認できた。

また、上述した実施形態で説明したが、本発明は環境問題にも配慮したもので、廃液処理コストにも注意を払ったものである。なお、上述した実施形態で説明しているので、その説明を省略する。

次に、本発明の酸洗浄処理をCAC406製品に実施して、各処理条件でのニッケルの浸出量を測定し、その測定結果を表13に示す。なお、表中におけるNi溶出量及びNi除去量の単位はmg/l、Ni除去反応速度の単位はmg/l・秒である。

供試品は、ニッケルクロムめっき処理を施したJIS横水栓（CAC406製）呼び径25A・内容積40mlで実施した。なお、ニッケル浸出量は、JIS S3200-7「水道用器具における浸出性能試験方法」の規定に基づき、配管末端に設置される給水用具として、コンディショニングを省略し、浸出試験を実施した。

表 1 3

供試品No.	酸洗浄前 Ni溶出量		酸洗浄条件			
	実測値 A	補正值 B	硝酸濃度	塩酸濃度	処理温度	処理時間 t
1	2.40	0.096	4wt%	0.4wt%	10℃	6秒
2	2.89	0.116	4wt%	0.4wt%	10℃	20秒
3	4.34	0.174	4wt%	0.4wt%	10℃	40秒
4	2.92	0.117	4wt%	0.4wt%	10℃	60秒
5	2.86	0.114	4wt%	0.4wt%	10℃	600秒
6	2.93	0.117	4wt%	0.4wt%	15℃	60秒
7	6.42	0.257	4wt%	0.4wt%	25℃	6秒
8	8.36	0.334	4wt%	0.4wt%	25℃	20秒
9	7.72	0.309	4wt%	0.4wt%	25℃	40秒
10	2.94	0.118	4wt%	0.4wt%	25℃	60秒
11	8.63	0.345	4wt%	0.4wt%	25℃	600秒
12	5.21	0.208	4wt%	0.4wt%	30℃	60秒
13	2.97	0.119	4wt%	0.4wt%	50℃	6秒
14	5.15	0.206	4wt%	0.4wt%	50℃	20秒
15	6.52	0.261	4wt%	0.4wt%	50℃	40秒
16	5.38	0.215	4wt%	0.4wt%	50℃	60秒
17	1.58	0.063	4wt%	0.4wt%	50℃	600秒
18	2.95	0.118	0.5wt%	0.05wt%	25℃	60秒
19	6.28	0.251	7wt%	0.7wt%	25℃	6秒
20	7.36	0.294	7wt%	0.7wt%	25℃	20秒
21	5.65	0.226	7wt%	0.7wt%	25℃	60秒

供試品No.	酸洗浄後	Ni溶出量	Ni除去量(補正值)	Ni除去反応速度(実測値)	めっき面剥離	評価
	実測値 C	補正值 D	B-D	(A-C)/t		
1	0.113	0.005	0.09	0.381	なし	○
2	0.040	0.002	0.11	0.143	なし	○
3	0.252	0.010	0.16	0.102	なし	○
4	0.105	0.004	0.11	0.047	なし	○
5	0.106	0.004	0.11	0.005	なし	○
6	0.175	0.007	0.11	0.005	なし	○
7	0.854	0.034	0.22	0.928	なし	×
8	0.057	0.002	0.33	0.415	なし	○
9	0.086	0.003	0.31	0.191	なし	○
10	0.216	0.009	0.11	0.045	なし	○
11	0.231	0.009	0.34	0.014	なし	○
12	0.204	0.008	0.20	0.008	なし	○
13	0.131	0.005	0.11	0.473	なし	○
14	0.230	0.009	0.20	0.246	なし	○
15	0.253	0.010	0.25	0.157	なし	○
16	0.234	0.009	0.21	0.086	なし	○
17	0.173	0.007	0.06	0.002	なし	○
18	0.905	0.036	0.08	0.034	なし	×
19	0.818	0.033	0.22	0.910	あり	×
20	0.936	0.037	0.26	0.321	あり	×
21	0.160	0.006	0.22	0.092	あり	×

配管器材内面のニッケルは、めっき液に含まれるニッケル塩の付着物であることから、酸洗浄処理前のニッケル溶出量は、表中の実測値に示すように、供試品によってかなりの差がある。

#### 処理温度について

供試品 No. 1～No. 17 に示すように、10℃、15℃、25℃、30℃、50℃の何れの温度でも、所定のニッケル溶出指針値（0.01mg/l、或いは0.02mg/l）を満足することができた。とりわけ、25℃（常温）における処理は、酸洗浄前のニッケル溶出量が約6～8mg/l と高いにも係わらず、上記ニッケル溶出指針値を満足することができた。

#### 処理時間について

処理時間が6秒と短い場合には、供試品 No. 7 に示すように、所定のニッケル溶出指針値を満足することができなかった。

### 処理濃度について

硝酸濃度が 0.5 wt % と薄い場合には、供試品 No. 18 に示すように、所定のニッケル溶出指針値を満足することができなかった。一方、硝酸濃度が 7 wt % と濃い場合には、供試品 No. 19 ~ No. 21 に示すように、所定のニッケル溶出指針値を満たすもの、及び満たさないものがあることに加え、配管器材外面（めっき面）が剥離してしまった。

したがって、本発明の酸洗浄処理により、めっきを施した配管器材にニッケル溶出防止処理を行なうには、硝酸濃度  $c$  を  $0.5 \text{ wt } \% < c < 7 \text{ wt } \%$  とするのがよい。また、硝酸濃度に対する塩酸濃度が 5 % より低いものでは、インヒビター効果が減少し、配管器材内面（非めっき面）に変色が確認されるものがあった。一方、塩酸濃度が高くなりすぎると、応力腐食割れが確認されるものがあった。

したがって、本発明の酸洗浄処理により、めっきを施した配管器材にニッケル溶出防止処理を行うには、供試品 No. 18 ~ No. 21 が所定のニッケル溶出指針値を満たしていないことも考慮し、塩酸濃度  $d$  を  $0.05 \text{ wt } \% < d < 0.7 \text{ wt } \%$  とするのがよい。

表 13 に示す供試品 No. 1 ~ No. 5、No. 7 ~ No. 11、No. 13 ~ No. 17 の結果から導き出されたニッケル除去の反応速度を図 16 として、対数グラフ上に示す。

図 16 に示すように、酸洗浄開始時におけるニッケル除去の反応速度は、25℃（常温）の場合が最も速いことが判明した。洗浄温度 50℃ の場合の反応速度が、25℃ の場合の反応速度の半分以下であり、10℃ の場合よりも、やや速い程度にとどまっているのは、処理温度が 50℃ を上回ると、酸洗浄液中に沸騰による気泡が目立ち始め、被処理物である配管器材中にエアープocketが生じ易くなり、洗浄液が配管器材表面に接液しない部分が発生するからである。

なお、ニッケル除去が進み、酸洗浄時間が 60 秒に近くなると、何れの温度でも略同じ反応速度となる。

したがって、本発明の酸洗浄処理により、めっきを施した配管器材のニッケル溶出防止処理を行うには、酸洗浄時間を少なくとも20秒以上とするのがよく、好ましくは、60秒以上にするのがよい。さらに本発明の酸洗浄により、鉛の溶出防止処理も行う場合には、上述したように酸洗浄時間を10分以上とするのがよい。

このように、本発明の酸洗浄を、とりわけ、常温域で行うことにより、反応速度が速く、配管器材表面の劣化がなく、所定の溶出指針値を満足することのできるニッケル除去処理を行うことができる。また、本発明の酸洗浄処理を行うことで、配管器材内面に付着したニッケルの他、配管器材の少なくとも接液部表層に含有されるニッケルを好適に除去することができる。

また、本発明はめっきを施した配管器材に、硝酸と塩酸からなる混酸を用いて酸洗浄を行うことから、銅合金部の変色を生じることなく、ニッケルを除去することができる。鋳肌面に直接めっきを施した配管器材は、めっき層が均一になりにくい、このような配管器材であっても、本発明のニッケル溶出防止法によれば、鋳肌の変色や、めっき面の外観を損なうことなく、ニッケルの除去を行うことができる。なお、鋳肌をバブ研磨してからめっきを施すような水栓等の配管器材では、めっき層を均一に保ち易いことから、銅合金部の変色をそれほど必要としない配管器材では、硝酸のみを用いた酸洗浄により、ニッケルを除去するようにしてもよい。

また、本実施形態においては、インヒビターとして塩酸を用いたが、酢酸やスルファミン酸などの有機酸を用いて、硝酸との混酸とし、ニッケルを除去するようにしてもよい。

なお、本実施形態では、鉛・ニッケル溶出防止法を銅合金製の配管器材に適用して説明してきたが、その他金属材料からなる配管器材等に適用することができ、好適な脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を目的とした溶出防止処理を行うことができる。

また、C3771には脱亜鉛腐食を起こす欠点があるため、本願出願

人が開発した銅基合金（特開平 7-207387 号）を用いることで、耐脱鉛及び耐脱亜鉛特性を有する配管器材を提供することができる。この銅基合金は、Cu 59.0~62.0%、Pb 0.5~4.5%、P 0.05~0.25%、Sn 0.5~2.0%、Ni 0.05~0.30%を含有し、残りがZnと不可避不純物からなる組成（以上重量%）を有することを特徴とする耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金であり、又は、Cu 59.0~62.0%、Pb 0.5~4.5%、P 0.05~0.25%、Sn 0.5~2.0%、Ni 0.05~0.30%、Ti 0.02~0.15%を含有し、残りがZnと不可避不純物からなる組成（以上重量%）を有し、 $\alpha + \beta$ 組織を均一に細分化することを特徴とする耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金である。

更に、同出願人が開発した銅基合金（特願平 9-105312 号）を用いれば、上記特性の他、熱間加工性及び耐応力腐食割れ特性を有する配管器材を提供することができる。この銅基合金の特徴は、Cu 58.0~63.0%、Pb 0.5~4.5%、P 0.05~0.25%、Sn 0.5~3.0%、Ni 0.05~0.30%を含有し、残部がZnと不可避不純物からなる組成（以上重量%）を有し、 $\alpha + \beta$ 組織を均一に細分化して耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金であり、更に、適切な抽伸加工及び熱処理を施すことにより、引張り強さ、耐力、伸び等の機械的性質を向上させ、かつ十分な内部応力を除去することにより、耐応力腐食割れ性にも優れた性質を有する合金であり、又は、Cu 58.0~63.0%、Pb 0.5~4.5%、P 0.05~0.25%、Sn 0.5~3.0%、Ni 0.05~0.30%、Ti 0.02~0.15%を含有し、残部がZnと不可避不純物からなる組成（以上重量%）を有し、 $\alpha + \beta$ 組織を均一に細分化して耐食性及び熱間加工性に優れた銅基合金であり、更に、適切な抽伸加工及び熱処理を施すことにより、引張り強さ、耐力、伸び等の機械的性質を向上させ、かつ十分な内部応力を除去することにより、耐応力腐食割れ性にも優れた性質を有する合金であることを特徴とする銅基合金であり、また、上記銅基合金でPとSnの組成比を $P(\%) \times 10 = (2.8 \sim 3.98)(\%) - Sn(\%)$ となるように配分した銅基合金である。

上記した本発明である鉛溶出防止法（鉛・ニッケル溶出防止法）の他、確実に鉛溶出を防止する方法として、洗浄処理前に化学研磨処理を施す鉛溶出防止法があり、この鉛溶出防止法について説明する。

例えば、図 17 に示すようなグローブ弁 31、エルボ 32、混合栓 33、減圧弁 34、或いは水道メーター 35 等は、同図において一点斜線で囲まれた部位 A の接液部表面層に、鉛の偏析が多く存在（現行 C A C 406 品で、鉛含有量 30 w t % 以上）しているものがある。

表面層に鉛が偏析して存在する理由は、鑄型が砂で形成されている場合、砂粒と砂粒の隙間が局部的に冷却が遅くなるために、この隙間に溶湯から放出されたガスが集中することによって最終凝固部となり、その結果、融点の低い鉛が晶出してしまうからであり、さらに、鑄肌の表面は砂によって無数の凹凸ができるため、結果的に鑄肌表面に鉛が偏析して存在してしまう。

その中でも、複雑な形状をした流路内には、上記ガスが他の場所に比べて長く滞留するため、融点の低い鉛が極めて多く晶出している。

このように、鉛を含有する銅合金製配管器材、特に複雑な形状の流路を有する銅合金製配管器材に有効であり、鉛含有量の多いボデー部品内面の接液部表面層を切削加工面と同等レベルまで研磨除去することが可能な化学研磨処理を施し、接液部表面層に偏析して存在する鉛を研磨除去した後、酸洗浄処理、又はアルカリ洗浄処理等を施して、接液部表面層に残存する鉛を効果的に除去することで、確実に鉛溶出の水質基準を満足することができる。なお、鉛と共にニッケルを溶出除去する場合には、酸洗浄処理を採用する。

図 18 は、この鉛溶出処理法の一例を示した工程説明図であり、本例では、洗浄工程に酸洗浄処理を採用して説明する。

まず、化学研磨工程について説明する。

図 18 に示すように、弁座部分がメタルタッチで封止する構造となっている弁は、加工後に化学研磨処理を実施すると、シート面の面粗度が失われてしまい、封止性が低下するため、鑄造後に化学研磨処理を実施する。

また、エルボ、及び弁座部分がソフトシートで封止する構造となっている弁等は、加工後、化学研磨処理を実施することで、加工に代表される機械処理と、化学研磨処理以降の化学処理とに分けられ、作業効率が高まる。

従って、水栓、減圧弁、及び水道メーターにおいては、弁座部分がメタルタッチで封止する構造の場合は、鑄造後に化学研磨処理を実施し、弁座部分がソフトシートで封止する構造の場合は、加工後に化学研磨処理を実施する。

本例では、硝酸、硫酸、及び塩酸からなる化学研磨処理液を用いて、上記銅合金製配管器材（以下、配管器材）の接液部表面層を化学研磨処理（処理時間、10 秒以上）し、酸洗浄処理、又はアルカリ洗浄処理等により、鉛溶出の水質基準を満足することができるレベルまで研磨除去する。具体的には、多くとも 26 wt % を超えないレベルまで研磨除去する。

本例で実施する化学研磨処理として、表 14 に示すものがある。

このように、処理例が種々存在する理由は、銅合金の化学成分である銅、錫、亜鉛、鉛等の元素を同時に等しく研磨するためであり、処理する銅合金の化学成分の違いにより使い分ける。特に、本例の鉛溶出防止法が適用される銅合金製配管器材に対しては、例①、例⑤の化学研磨処理が適している。なお、化学研磨処理は、表 14 に示すものに限定されるものではない。

表 14



例①		例②	
硝酸	200ml/l	硝酸	20～80容
硫酸	400ml/l	硫酸	20～80容
塩酸	2ml/l	塩酸	0.1～10容
水	300ml/l	クロム酸	5～200容
温度	常温	水	場合により添加
		温度	室温
例③		例④	
リン酸	30～80% (vol)	リン酸	550ml
硝酸	5～20% (vol)	硝酸	200ml
氷酢酸	10～50% (vol)	氷酢酸	50ml
水	0～10% (vol)	塩酸	5ml
温度	50～80℃	温度	55～80℃
例⑤		例⑥	
リン酸	40ml	クロム酸	450g/l
硝酸	15ml	硫酸	125ml/l
水	48ml	塩酸	5ml/l
塩酸	1.5ml	氷酢酸	75ml/l
硝酸アンモニウム	90g	温度	45℃
温度	35℃		
例⑦		例⑧	
リン酸	45～60% (vol)	重クロム酸ソーダ	70～120g/l
硝酸	8～15% (vol)	硫酸	100～200ml/l
硫酸	15～25% (vol)	ベンゾトリアゾール	2～40g/l
水	10～20% (vol)	温度	40～50℃
温度	65℃以上		
例⑨		例⑩	
過酸化水素	100M/l	硝酸	40ml
硫酸	2M/l	塩化第一銅	3g
(又はフッ化水素酸、硝酸)		氷酢酸	60ml
飽和アルコール	少量	重クロム酸カリウム	5g
温度	50℃	温度	20～50℃

また、その他の研磨方法として、金属粒子等を高速で金属表面に吹き付けるサンドブラスト処理や、水や空気を用いた高圧洗浄による機械的研磨があるが、鉛含有量の多い接液部表面層を完全に除去し、J I S H

5 1 2 0 の C A C 4 0 6 で示されている鉛 4 ～ 6 w t % 範囲内の鉛含有量となるが、機械的研磨は除去力が強く、ボデー部品内面のみならず、鋳物表面の突起部や鋳出文字も全て取り除いてしまうため、研磨方法としては適さない。よって、洗浄処理で鉛を効果的に除去可能な範囲まで研磨除去できる化学研磨処理を採用している。

なお、本例の化学研磨処理を施した場合の接液部表面層の鉛含有量 (w t % )、及び機械的研磨処理を施した場合の接液部表面層の鉛含有量 (w t % ) を表 1 5 に示す。

表 1 5

研磨方法				測定対象品	測定場所	鉛w t %
未処理品				JIS B2011 グローブ弁	底部	30～35
0.5mm表層切削加工除去				JIS B2011 グローブ弁	底部	5
研 磨 除 去 方 法	機 械 的 研 磨 除 去	ショットブラスト処理 30分		JIS B2011 グローブ弁	底部	29
		サンドブラスト処理		JIS B2011 グローブ弁	底部	4
		高圧洗浄 水	28MPa	JIS B2011 グローブ弁	底部	25
			20MPa	JIS B2011 グローブ弁	底部	18
			10MPa	JIS B2011 グローブ弁	底部	20
		高圧洗浄 空気	28MPa	JIS B2011 グローブ弁	底部	22
			化学的研磨除去（キリンス処理）		JIS B2011 グローブ弁	底部

ここで、公知の化学研磨処理と、本例の化学研磨処理との違いを説明する。

化学研磨は、本来、任意めつき処理を施す前に、スケールの除去と、表面層の酸化皮膜を取り除き、金属表面を活性化させることが目的である。比較例として、公知の一般的な化学研磨を施した後、洗浄処理 (本例では、酸洗浄処理) を施した場合の鉛浸出量 (m g / l) の測定方法、

及び測定結果を表 1 6 に示す。

表 1 6

工程	実施条件	処理時間
化学研磨工程	例①	4秒
水洗工程	常温	1分揺動
洗浄工程	常温、硝酸4wt%、塩酸0.4wt%	10分浸漬
水洗工程	常温	10分浸漬
防錆工程	常温、ベンゾトリアゾールを成分とする市販防錆剤	30秒浸漬
浸出試験結果	JIS B2011 青銅弁 10K ねじ込み形グローブ弁 呼び径1/2	0.03mg/l (補正值)

ここで、常温とは 20℃をいい、補正值とは J I S S 3 2 0 0 - 7 で定める「配管途中の器具」に適合させた補正結果をいう。

このように、一般的な化学研磨処理条件では、本例の鉛溶出防止法と処理目的が異なっており、鉛含有量の多い接液部表面層をほとんど除去できない。

よって、洗浄処理で鉛を効果的に除去できる範囲まで、研磨除去できる化学研磨条件を探索した結果、化学研磨処理の処理時間と鉛浸出量との関係に着目し、鉛浸出量 0.01mg/l 以下を満足するためには、図 1 9 に示すように、化学研磨処理の処理時間として 10 秒以上実施する。被処理面の鉛の偏析の多少も考慮して、より安定的に鉛を除去するには、20 秒程度の処理時間が好ましい。また、処理時間を必要以上に長くしても鉛除去の効果は上がらず、かえって被処理面の荒れが生じるので、30 秒以下の処理時間が望ましい。

また、化学研磨処理は、処理中に高い反応熱を発生させるため、表面に付着した切削油等の油膜は瞬時に蒸発してしまうので、図 1 8 に示す

ように、加工後、化学研磨処理を実施する弁座部分がソフトシートで封止する構造の場合は、脱脂工程は必要ない。

化学研磨処理後、化学研磨処理液を水洗工程（常温）にてよく洗い落とす。

次に、酸洗浄工程について説明する。

酸を含有した洗浄液が入った処理槽に上記配管器材を浸漬して、接液部表面層に残存する鉛を効果的に除去する。この場合、上記洗浄液を入れた処理槽内で超音波洗浄、或いは揺動を行って、鉛の侵食を促進させてもよい。そして、予め設定された時間の酸洗浄が終了すると、配管器材を洗浄液から取り出す。

ここで、超音波洗浄、或いは配管器材の揺動による鉛の溶出の促進作用について説明すると、超音波洗浄は、洗浄液中の配管器材に超音波を当てることにより、洗浄液中の反応で生じた種々の鉛化合物を配管器材表面から速やかに除去させる効果があり、揺動は、洗浄液中の配管器材自体を揺らすことにより、鉛化合物を配管器材から除去したり、浸漬した製品中に生じた空気溜りをなくす効果がある。特に、洗浄液中の液の攪拌を高めることで、鉛との化合物を形成して鉛が溶出し易くなる。上記超音波洗浄と揺動とは並用すると良い。

上記洗浄液は、硝酸や酢酸等の鉛を侵食する酸を水道水、或いは純水に混入したものを使用したり、又は、硝酸にインヒビター効果をもつ塩酸を混合した混酸を水道水、或いは純水に混入したものを使用する。

この場合、塩酸の $\text{Cl}^-$ イオンが銅表面に均一に膜を作りながら侵食するので、光沢面を保持しながら侵食する。このとき鉛部分では、塩酸鉛、硝酸鉛が形成され、そしてこれらの鉛はともに混酸に溶解性であるから、侵食が持続する。

次に、上記洗浄液に含まれる酸について説明する。

一般に酸は、鉛を腐食（酸化）させることが知られているが、鉛は酸との反応で酸化皮膜を形成し易いため、連続的な腐食をおこしにくい。しかし、硝酸、塩酸、及び有機酸等の酢酸は鉛を連続的に腐食し、中でも硝酸（ $\text{HNO}_3$ ）の腐食速度が最も高い値を示す。

一方、塩酸（ $\text{HCl}$ ）は、硝酸に比して鉛の腐食速度は遅いものの、銅との化合力が高いため、硝酸との混酸で酸洗した場合、硝酸と銅が化学反応して酸化銅（ $\text{Cu}_2\text{O}$ 又は $\text{CuO}$ ）を形成する以前に、配管器材の表面に塩化銅（ $\text{CuCl}$ ）皮膜を形成し、硝酸による銅の腐食を抑制するいわゆるインヒビター効果を奏する。

また、上記のように硝酸等の鉛を侵食する酸を単独に使用する場合、インヒビターとして塩酸の代わりにベンゾトリアゾール（benzotriazole, BTA）などを混入しても良い。ベンゾトリアゾールは、特に一価の状態にある銅及び銀に対するキレート試薬であり、これら金属の変色及び腐食の抑制に用いられている。

鉛の侵食に酢酸を用いる場合には、酢酸は銅と化学反応しないので、インヒビターは混入しなくてよい。なお、酸洗浄処理は、本例に限定されるものではない。

酸洗浄工程後、水洗工程にて、上記洗浄液をよく洗い落とす。

本例のように、水洗を10分程度行うことにより、インヒビターとして金属表面に付着している塩酸を十分に除去することができ、酸洗浄を行った配管器材表面の変色を防ぐことができる。

また、水洗工程後、防錆処理の際にも、エアブローを十分に行うことにより、配管器材表面の変色を十分に防ぐことができる。

なお、万が一、変色が生じた場合には、硫黄系脱脂剤（中央化学株式会社製品 ギルデオン NP-100等）により、配管器材表面の酸化皮膜を除去した後、水洗、防錆工程を再度経ることにより、変色を修復す

ることができる。

めっき処理を施さない配管器材において、化学研磨は、外観上、著しく光沢を与えたり、くすんだりするため、表面処理（図 18 参照）後、ニッケル・クロムめっき処理を施してもよい。酸洗浄工程後、すぐにめっき処理を施す場合は、防錆工程を省いてもよい。

次に、化学研磨処理を用いた具体的な一例を、青銅 J I S B 2 0 1 1 1 0 K グローブ弁に適用して説明する。

鑄造後、加工を終えた J I S B 2 0 1 1 1 0 K グローブ弁を、表 1 4 において、例①に示す硝酸 2 0 0 m l / l、硫酸 4 0 0 m l / l、塩酸 2 m l / l、及び水 3 0 0 m l / l からなる化学研磨処理液（常温）が入った処理槽に 1 0 秒間浸漬し、接液部表面層に偏析して存在する鉛を研磨除去する化学研磨処理を行う。

図 2 0 は、化学研磨処理前の J I S B 2 0 1 1 1 0 K グローブ弁のボデー内面の接液部表面層 3 6 における鉛 3 7 の分布を、E P M A（X 線マイクロアナライザ）により観察し、それを模式図として示したものであり、図 2 1 は、化学研磨処理後の模式図である。図中 3 8 は、接液部表面層 3 6 の研磨除去された部分である。

化学研磨処理後、化学研磨処理液を水洗工程（常温）にてよく洗い落とし、水洗工程後、洗浄工程にて洗浄処理（本例では、酸洗浄処理）を行う。

本例の洗浄工程では、4 w t % 硝酸 + 0 . 4 w t % 塩酸からなる洗浄液の入った洗浄槽に 1 0 分間浸漬して洗浄処理（酸洗浄処理）し、接液部表面層に残存する鉛を効果的に除去する。

洗浄工程後、水洗工程（常温）を経た後、めっき工程にてニッケル・クロムめっき処理を施す。なお、好ましくは、上記各処理槽における浸漬時には揺動等を行って、わずかに残る気泡も完全に除去するとよい。

なお、図 22 は、この鉛溶出防止法を施した J I S B 2 0 1 1 1 0 K グローブ弁のボデー内面の接液部表面層 36 における鉛 37 の分布を、E P M A (X 線マイクロアナライザ) により観察し、それを模式図として示したものである。

この鉛溶出防止法を施した J I S B 2 0 1 1 1 0 K グローブ弁の鉛浸出量 (m g / l) を測定し、その結果を表 17 に示す。

表 17 に示すように、本実施例では、鉛浸出量 0. 008 m g / l という極めて微量にすることが実現できた。

ここで、常温とは 20℃をいい、補正值とは J I S S 3 2 0 0 - 7 で定める「配管途中の器具」に適合させた補正結果をいう。

表 17

工程	実施条件	処理時間
化学研磨工程	例①	10秒
水洗工程	常温	1分揺動
洗浄工程	常温、硝酸4wt%、塩酸0.4wt%	10分浸漬
水洗工程	常温	10分浸漬
めっき工程	ニッケル・クロムめっき	
浸出試験結果	JIS B2011 青銅弁 10K ねじ込み形グローブ弁 呼び径1/2	0.008mg/l (補正值)

次に、上記した洗浄工程にアルカリ洗浄処理を採用して説明する。

上記したように、弁座部分がメタルタッチで封止する構造となっている弁は、加工後に化学研磨処理を実施すると、シート面の面粗度が失われてしまい、封止性が低下するため、鑄造後に化学研磨処理を実施する。

また、エルボ、及び弁座部分がソフトシートで封止する構造となっている弁等は、加工後、化学研磨処理を実施することで、加工に代表される機械処理と、化学研磨処理以降の化学処理とに分けられ、作業効率が

高まる。

従って、水栓、減圧弁、及び水道メーターにおいては、弁座部分がメタルタッチで封止する構造の場合は、鑄造後に化学研磨処理を実施し、弁座部分がソフトシートで封止する構造の場合は、加工後に化学研磨処理を実施する。

化学研磨処理は、表 1 4 に示すものなど、処理する銅合金の化学成分の違いにより好適なものを選択するとよい。銅合金製配管器材（以下、配管器材）の接液部表面層を化学研磨処理（処理時間、10 秒以上）して研磨除去する。化学研磨処理後、化学研磨処理液を水洗工程（常温）にてよく洗い落とし、アルカリ洗浄工程にて洗浄処理を行う。

次に、アルカリ洗浄工程について説明する。

酸化剤を添加したアルカリ性のエッチング液が入った処理槽に上記配管器材を浸漬して、接液部表面層に残存する鉛を効果的に除去する。

アルカリ性エッチング液の主成分は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、リン酸ナトリウム、トリポリリン酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、オルソケイ酸ナトリウム等のうち単独又は数種を溶かしたアルカリ性溶液である。

また、酸化剤として、例えば、メタニトロベンゼンスルホン酸ナトリウム、バラニトロ安息香酸ナトリウム等の有機酸化性化合物、次亜塩素酸塩、さらし粉、過酸化水素、過マンガン酸カリウム、過硫酸塩、過塩素酸塩等の無機化合物を用いる。

アルカリ洗浄工程は、溶出する鉛が亜鉛酸イオン ( $\text{PbO}_2^{2-}$ ) なので、溶解性が悪く、沈殿物を生じやすくなる。また、アルカリ液に溶けつづけた油分は、アルカリ液中の  $\text{NaOH}$  によって、脂肪酸と脂肪アルコールに分解されていき、このうち、脂肪アルコールはアルカリ液に全く溶解せず、脂肪酸も一定量を超えるとアルカリ液に溶解できないの



で、浮遊性の物質となりアルカリ液を汚す。これら浮遊性物質は、銅合金製配管器材の表面に付着しやすいために、好ましくは、上記エッチング液にキレート剤を添加することで、水浴性の錯体が形成され、沈殿物の付着を防ぎながら鉛を除去することが出来る。

アルカリ洗浄工程後の各工程は、洗浄工程に酸洗浄処理を採用して詳述しているので省略する。なお、アルカリ洗浄処理は、本例に限定されるものではない。

上記したように、化学研磨処理後、実施される洗浄処理は、酸洗浄処理、或いはアルカリ洗浄処理でも適合する。

しかし、アルカリ洗浄処理は、鉛が亜鉛酸イオン ( $\text{PbO}_2^{2-}$ ) として溶出するため、洗浄液に対する溶解性が悪く、脱鉛能力が低い。また、鉛沈殿物が製品表面に付着したり、洗浄液の頻繁な濾過や交換が必要である。

一方、酸洗浄処理は、鉛が鉛イオン ( $\text{Pb}^{2+}$ ) として溶出するので、洗浄液に対する溶解性に優れ、脱鉛能力を長時間維持できると共に、合金への鉛沈殿物の付着がない。さらに、製品表面の変色を抑制できる等の理由から酸洗浄処理との組合せが好適である。

なお、酸洗浄処理、及びアルカリ洗浄処理は、上記したものに限定されるものではなく、その他、あらゆる洗浄処理を採用することが可能である。また、この鉛溶出防止法は、黄銅製の配管器材等にも適用することができる。

#### 産業上の利用可能性

本発明は、鉛を含有した金属製の配管器材の使用に際して、従来の基準と比較して鉛溶出量を大幅に削減し、更には、表面にニッケルめっき等を施した配管器材においては、配管器材内面に付着したニッケルを確

実に除去することで、ニッケル溶出を防止し、また、効率的（処理温度、処理時間等）な鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方の溶出防止処理を可能にすると共に、溶出防止処理に用いた各種流体を中和処理し、工業用水として利用可能にすることにより、大幅なコスト削減を可能にし、環境への影響を十分配慮できる。

さらに、本発明の処理液は、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を有する銅合金製配管器材、その他あらゆる器材の少なくとも接液部を洗浄処理して、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を除去するための好適な処理液として用いることができる。

## 請求の範囲

1. 硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛を含有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化するようにしたことを特徴とするバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛溶出防止法。
2. 硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理するようにしたことを特徴とするバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。
3. 前記洗浄液のうち、インヒビターとしての塩酸により、接液部表面に $\text{Cl}^-$ イオンによる膜を形成するようにした請求の範囲第1項又は第2項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。
4. 前記洗浄液の硝酸濃度 $c$ を $0.5 \text{ wt} \% < c < 7 \text{ wt} \%$ 、塩酸濃度 $d$ を $0.05 \text{ wt} \% < d < 0.7 \text{ wt} \%$ とした請求の範囲第1項乃至第3項の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。
5. 前記処理温度を $10^\circ\text{C}$ 以上 $50^\circ\text{C}$ 以下とした請求の範囲第1項乃至第4項の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。
6. 前記処理時間を20秒から30分とした請求の範囲第1項乃至第5

項の何れか 1 項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

7. 少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、酸洗浄工程、及び酸洗浄工程後の水洗工程とからなることを特徴とするバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛溶出防止法。

8. 少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、めっき工程と、酸洗浄工程、及び酸洗浄工程後の水洗工程とからなることを特徴とするバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

9. 前記めっき工程前に鉛除去工程を設けた請求の範囲第 8 項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

10. 前記鉛除去工程の洗浄液は、前記酸洗浄工程の洗浄液と同一成分、同一濃度である請求の範囲第 8 項又は第 9 項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

11. 前記鉛除去工程で用いた洗浄液を、前記酸洗浄工程の洗浄液として再利用した請求の範囲第 9 項乃至第 10 項の何れか 1 項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

12. 少なくとも、前記脱脂工程から排出されるアルカリ性廃液と、前記酸洗浄工程から排出される酸性廃液とを混合して中和処理すると共に、前記脱脂工程後の水洗工程から排出される希薄なアルカリ性廃液と、前記酸洗浄工程後の水洗工程から排出される希薄な酸性廃液とを混合して中和処理するようにした請求の範囲第 7 項乃至第 11 項の何れか 1 項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

13. 前記脱脂工程前に湯洗工程を設けることで、付着物を除去するようにした請求の範囲第 7 項乃至第 12 項の何れか 1 項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

14. 前記脱脂工程後の水洗工程を経た後に、中和工程を設けることで、

アルカリ成分を完全に中和除去するようにした請求の範囲第7項乃至第13項の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

15. 前記酸洗浄工程後の水洗工程を経た後に、防錆工程を設けた請求の範囲第7項乃至第14項の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

16. 前記銅合金製配管器材N個を1ユニット分として、各ワークにエアポケットが生じないように容器内に配置し、各工程において、前記銅合金製配管器材を同時に処理するようにした請求の範囲第1項乃至第15項の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

17. 鑄造後、又は鍛造後加工した構成部品を個々に脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理して完成品に組み立てるようにした請求の範囲第1項乃至第16項の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

18. 鑄造後、又は鍛造後加工した複数の部品で構成された完成品の状態で脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理するようにした請求の範囲第1項乃至第17項の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

19. 脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理する銅合金は、黄銅又は青銅である請求の範囲第1項乃至第18項の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

20. 請求の範囲第1項乃至第19項の何れか1項に記載の配管器材は、表面にニッケルを含んだめっき処理を施した器材であるバルブ・管継手等の銅合金製配管器材の鉛・ニッケル溶出防止法。

21. 硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛を含有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化したことを特徴とするバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

22. 硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した洗浄液によって、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を効果的に除去する処理温度と処理時間のもとで洗浄し、前記塩酸で接液部表面に皮膜を形成した状態により、接液部表面層を効果的に脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理したことを特徴とするバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

23. 少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、酸洗浄工程と、及び酸洗浄工程後の水洗工程とを順次経て処理したことを特徴とするバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

24. 少なくとも、脱脂工程と、脱脂工程後の水洗工程と、めっき工程と、酸洗浄工程と、及び酸洗浄工程後の水洗工程とを順次経て処理したことを特徴とするバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

25. 前記めっき工程前に鉛除去工程を設けて処理した請求の範囲第24項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

26. 前記脱脂工程前に湯洗工程を設けることで、付着物を除去した請求の範囲第23項乃至第25項の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

27. 前記脱脂工程後の水洗工程を経た後に、中和工程を設けることで、アルカリ成分を完全に中和除去した請求の範囲第23項乃至第26項の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

28. 前記酸洗浄工程後の水洗工程を経た後に、防錆工程を設けて防錆処理をした請求の範囲第23項乃至第27項の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

29. 鋳造後、又は鍛造後加工した構成部品を個々に脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理して、完成品に組み立てた請求の範囲第21項乃至第28項の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

30. 鋳造後、又は鍛造後加工した複数の部品で構成された完成品の状態で脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理した請求の範囲第21項乃至第29項の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

31. 脱鉛化及び脱ニッケル化の双方、或いは何れか一方を処理した銅合金は、黄銅又は青銅である請求の範囲第21項乃至第30項の何れか1項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

32. 黄銅は、耐脱亜鉛化した材料である請求の範囲第31項に記載のバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

33. 請求の範囲第1項乃至第32項の何れか1項に記載の配管器材は、表面にニッケルを含んだめっき処理を施した器材であるバルブ・管継手等の銅合金製配管器材。

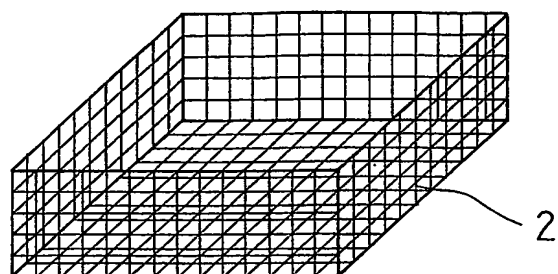
34. 鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を有する銅合金製配管器材の少なくとも接液部を洗浄処理して、鉛及びニッケルの双方、或いは何れか一方を除去するための洗浄液として、硝酸と、インヒビターとして塩酸を添加した混酸からなることを特徴とする銅合金製配管器材洗浄処理用処理液。

35. 請求の範囲第34項における配管器材は、表面にニッケルを含んだめっき処理を施した器材である銅合金製配管器材洗浄処理用処理液。

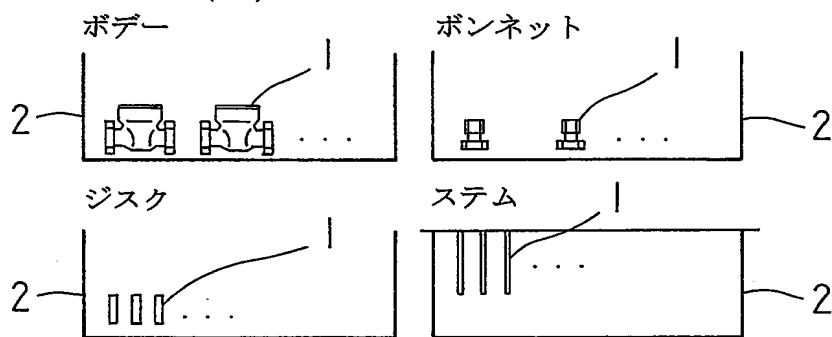
1 / 16

# 第1図

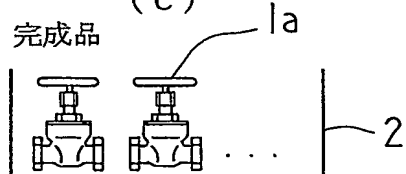
(a)



(b)



(c)

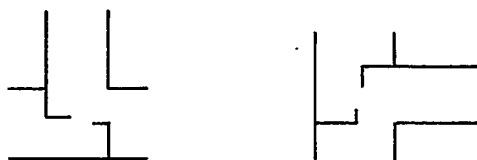




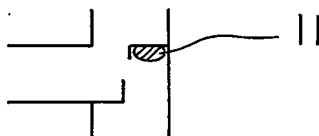
2/16

## 第2図

(a) エアーポケットのできない置き方

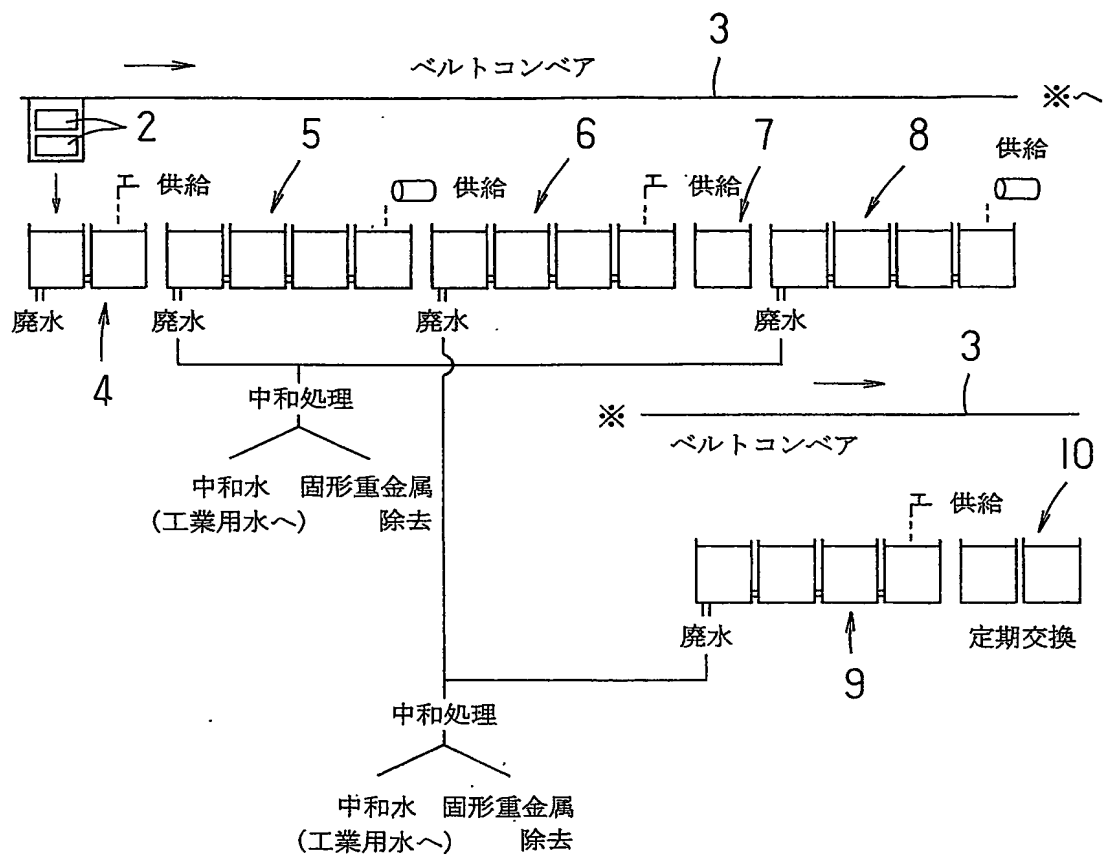


(b) エアーポケットのできる置き方



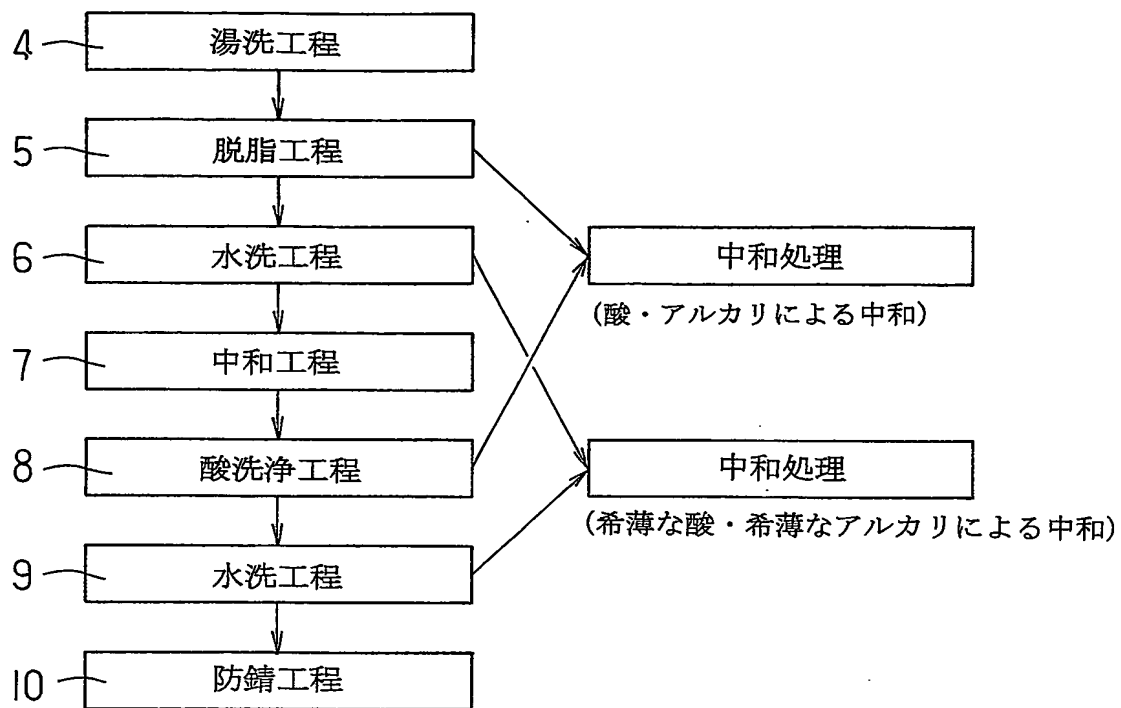
3 / 16

## 第3図



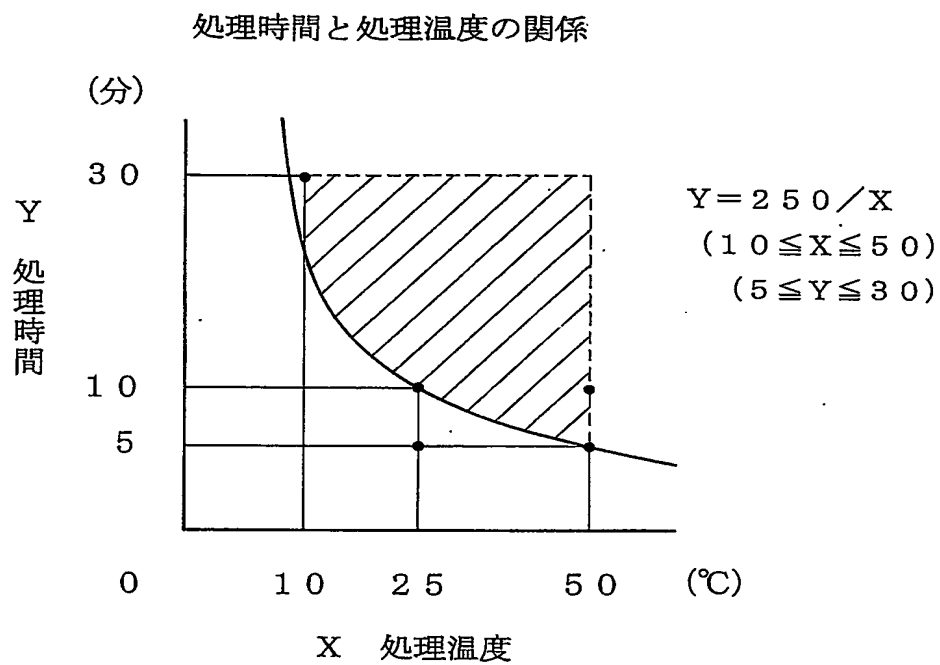
4 / 16

第4図

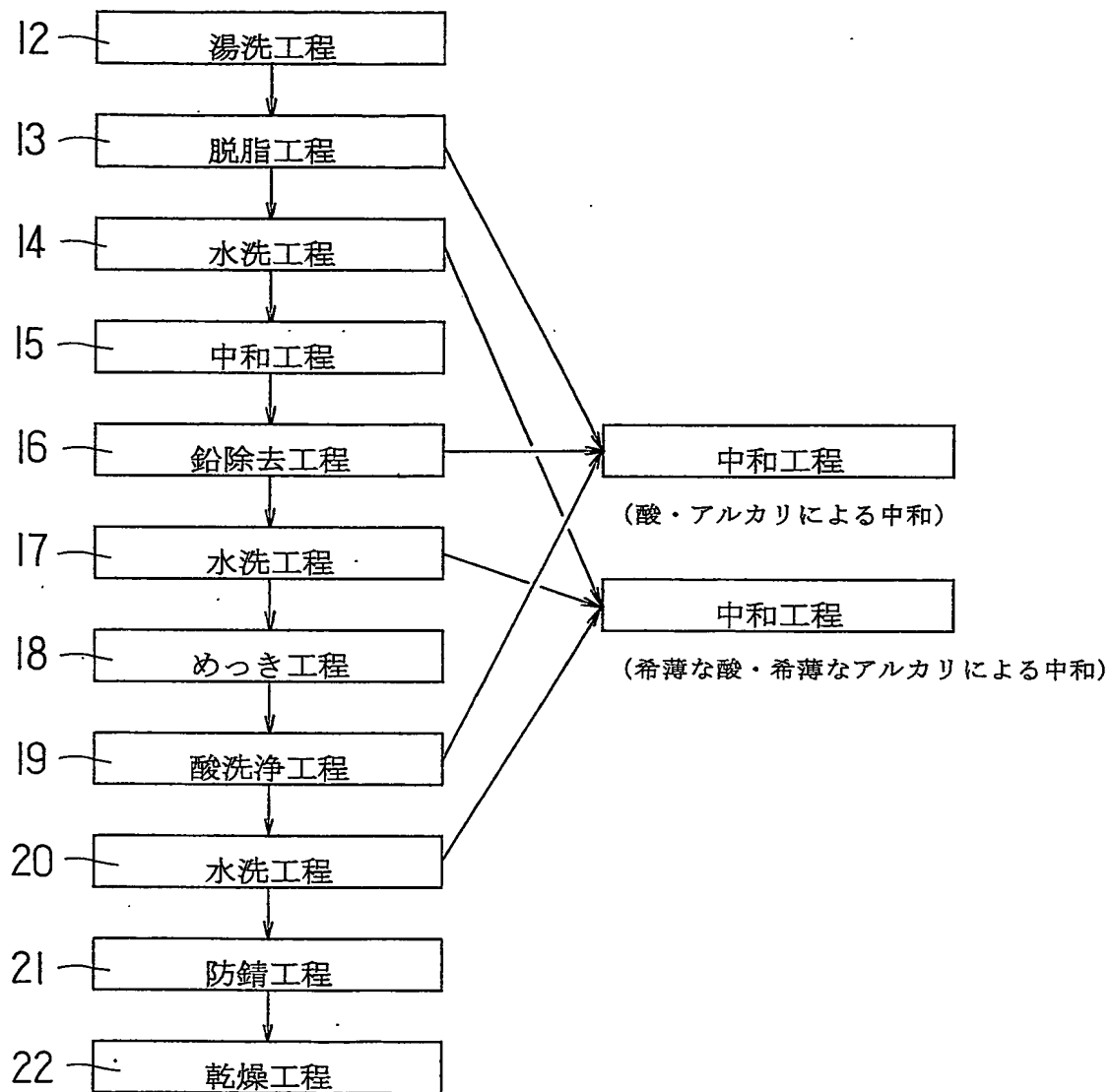


5 / 16

## 第5図

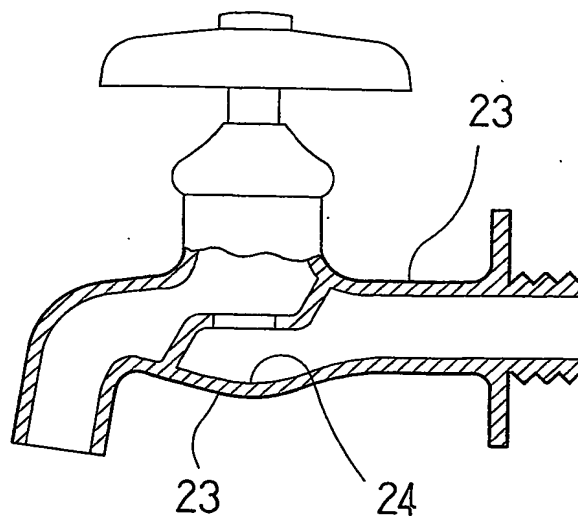


## 第6図

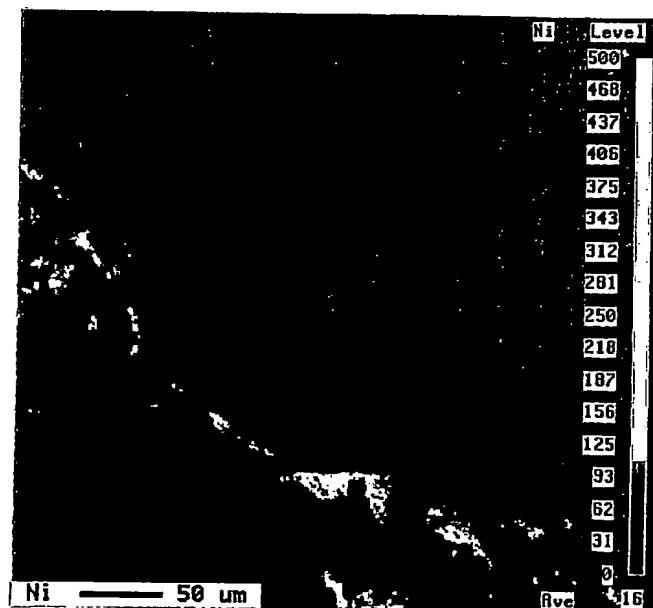


7/16

第7図



第8図

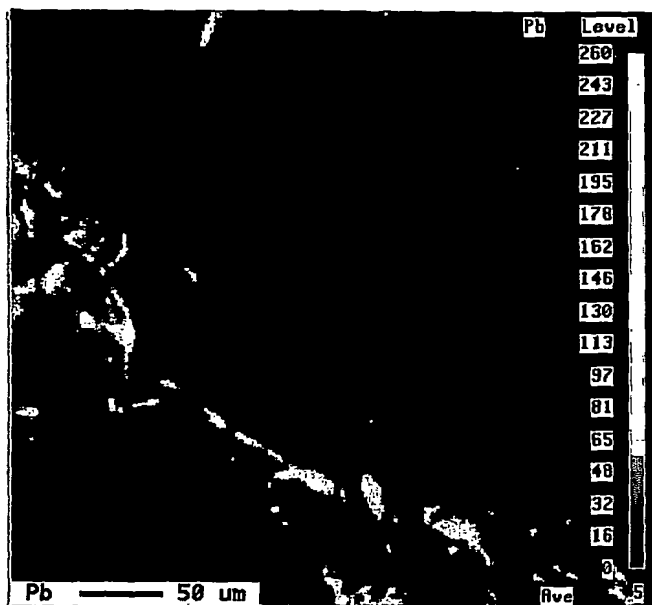


BEST AVAILABLE COPY

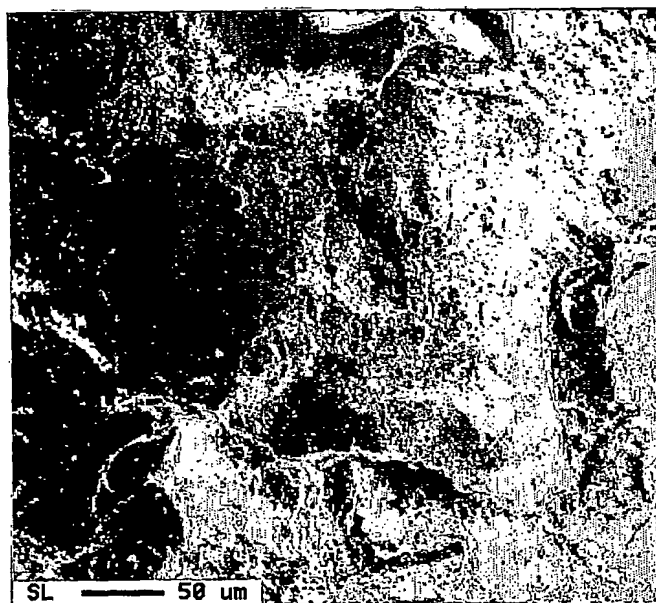
差替え用紙(規則26)

8 / 16

第 9 図



第 10 図

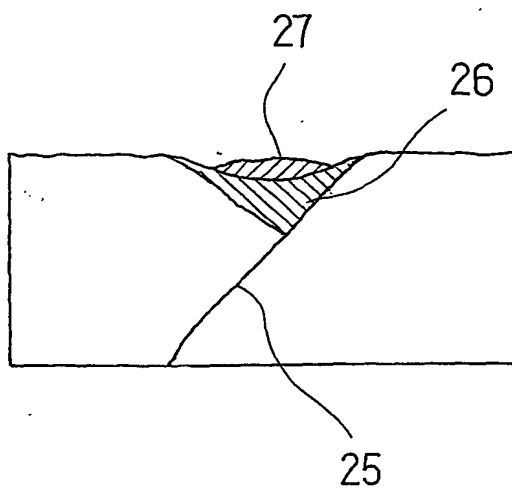


BEST AVAILABLE COPY

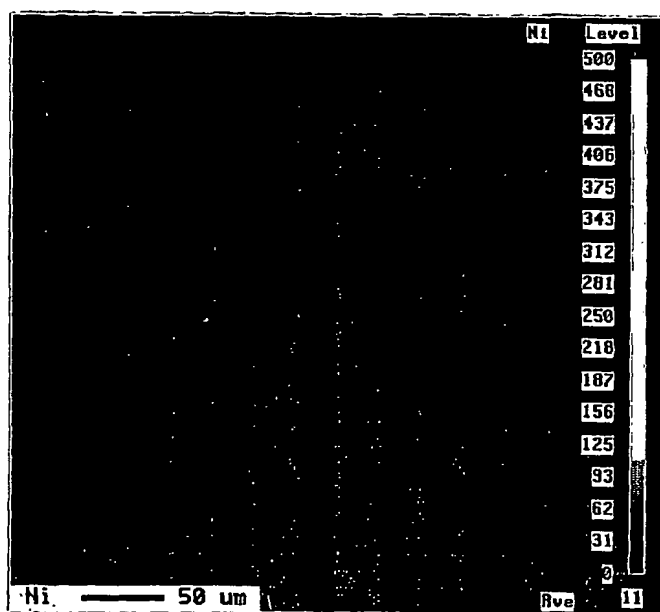
差替え用紙 (規則26)

9/16

第11図



第12図



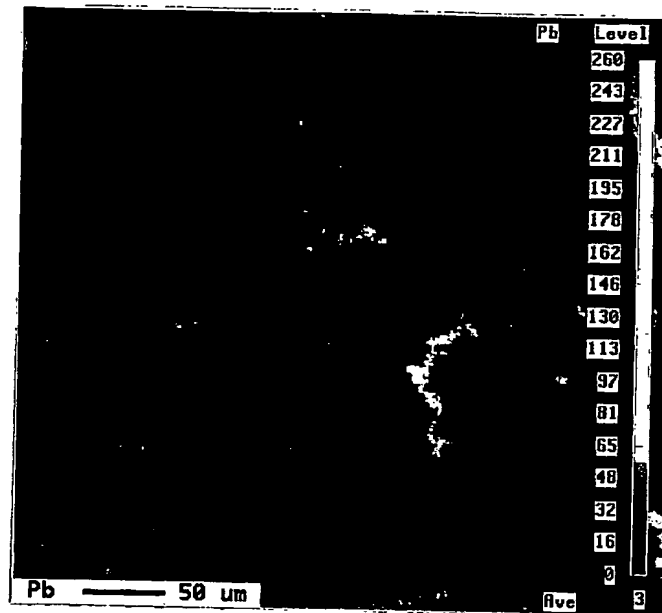
BEST AVAILABLE COPY

差替え用紙(規則26)

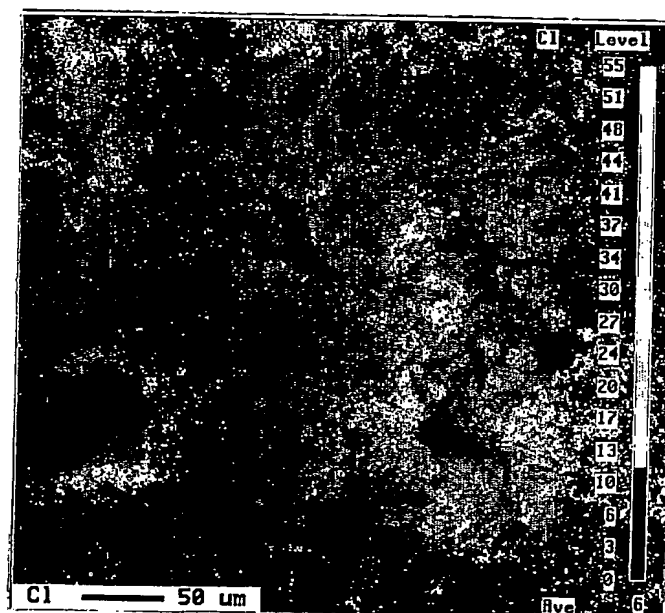


10/16

第13図

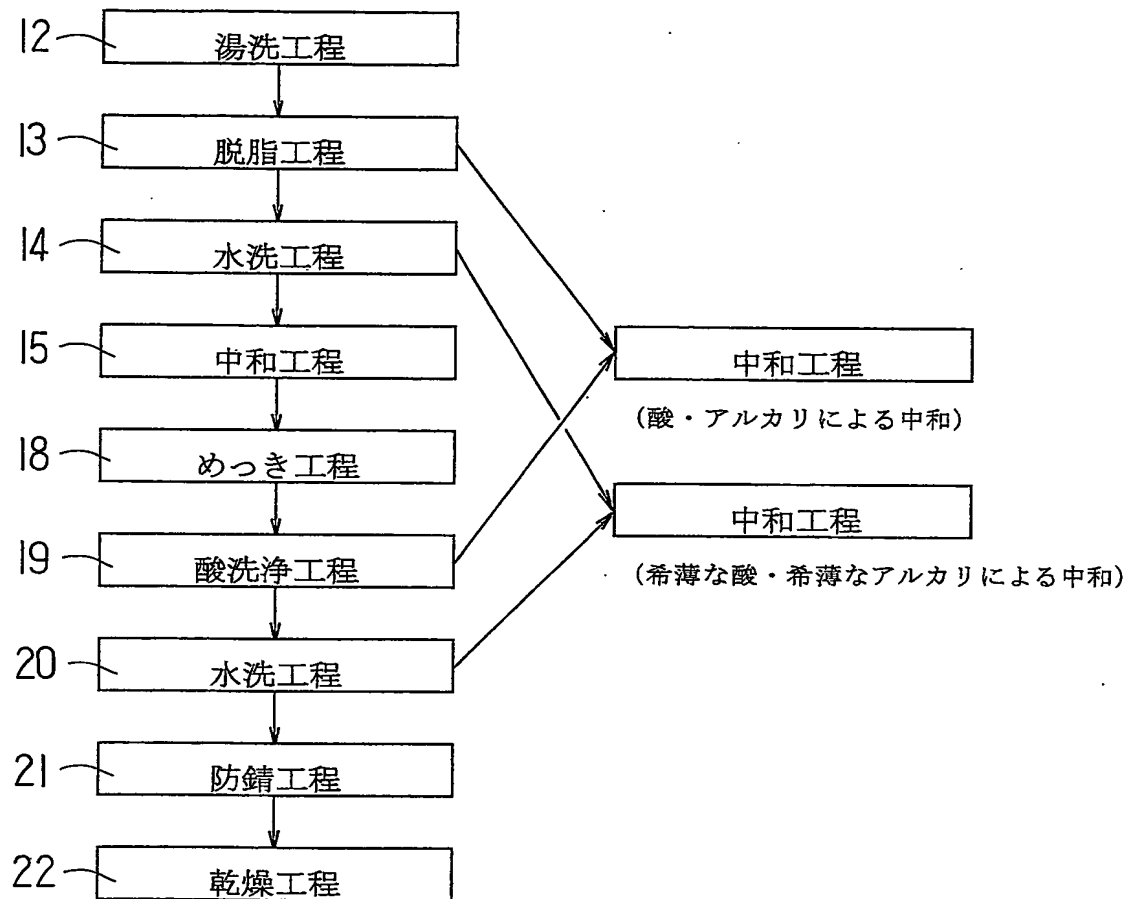


第14図



11/16

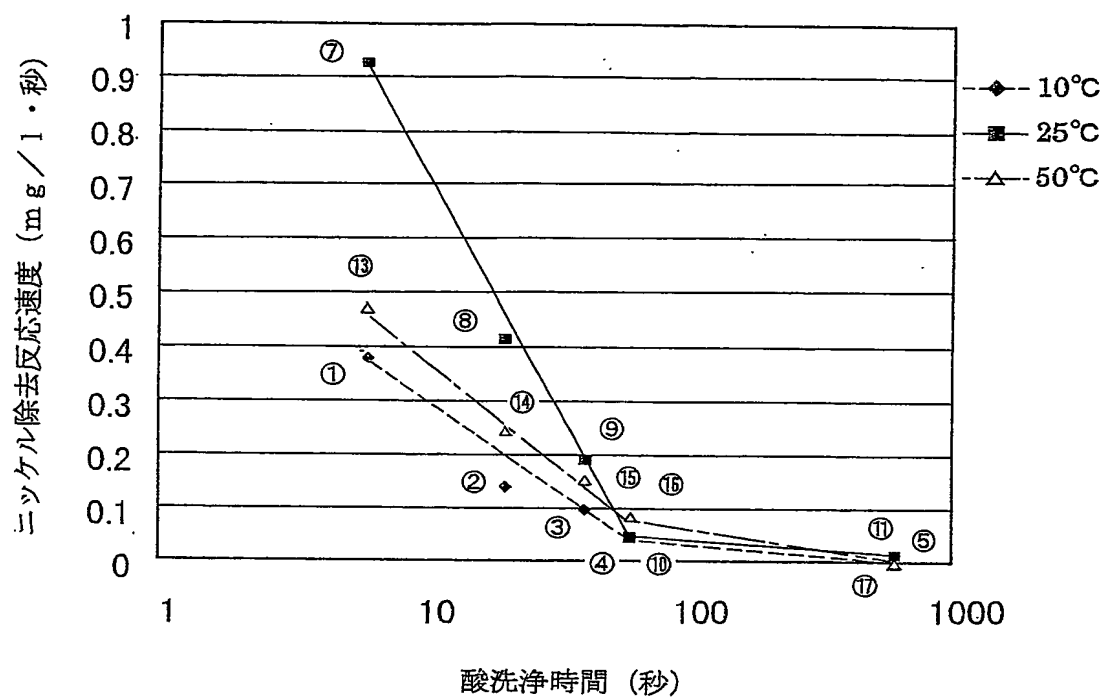
## 第15図



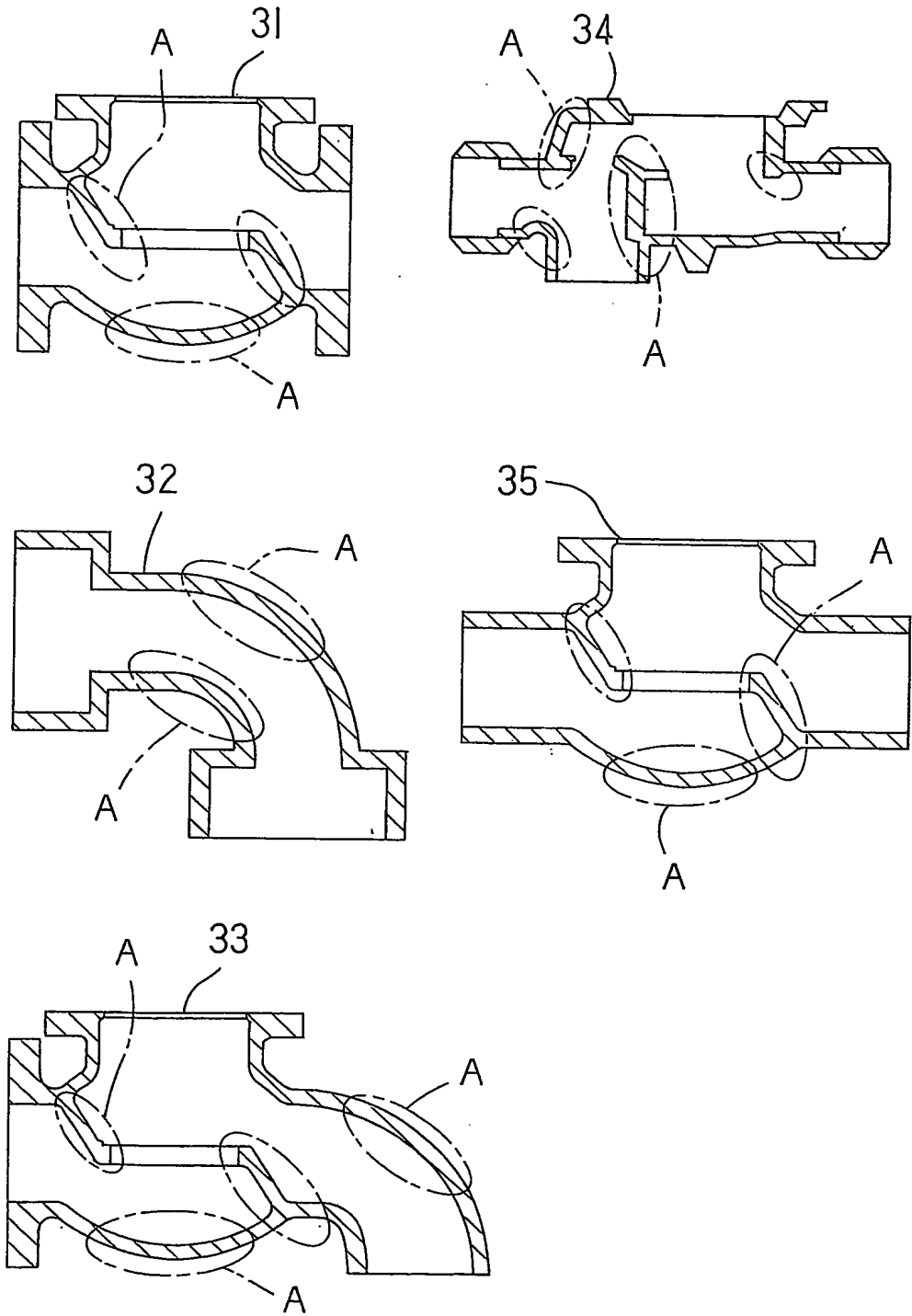
12/16

## 第16図

ニッケル除去反応速度



第 1.7 図



14/16

## 第18図

					表面処理					工程 10
					工程 5	工程 6	工程 7	工程 8	工程 9	
	工程 1	工程 2	工程 3	工程 4	脱脂	水洗	酸洗浄	水洗	防錆	ニッケル・クロムめっき
シート面メタルタッチ弁	鑄造	化学研磨	水洗	加工						外觀上

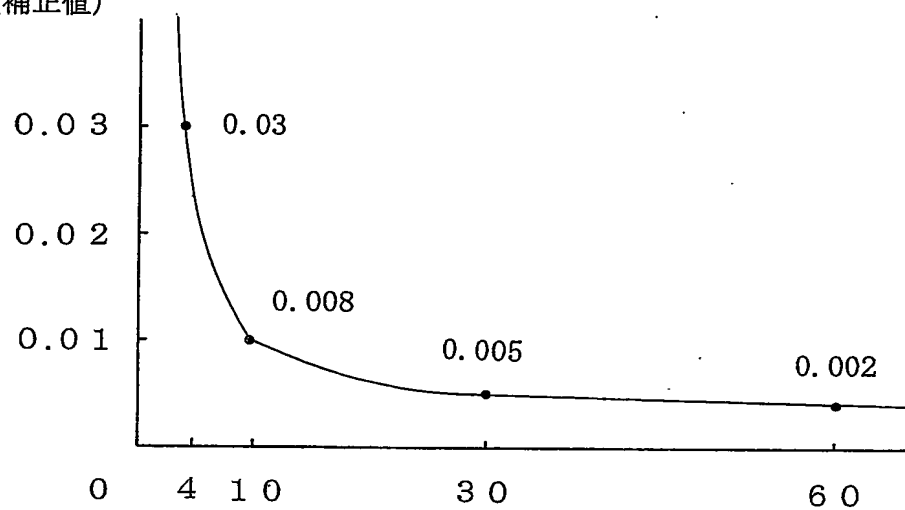
					表面処理				
					工程 5	工程 6	工程 7		
	工程 1	工程 2	工程 3	工程 4	工程 5	工程 6	工程 7	工程 8	工程 9
エルボ及び シート面ソフトシート弁	鑄造	加工	化学研磨	水洗	酸洗浄	水洗	防錆	ニッケル・クロムめつき 外観上	
水栓	鑄造	加工	化学研磨	水洗	酸洗浄	水洗	防錆	外表面バン仕上げ	クロム めつき
減圧弁	鑄造	加工	化学研磨	水洗	酸洗浄	水洗	防錆	ニッケル・クロムめつき 外観上	
水道メーター	鑄造	加工	化学研磨	水洗	酸洗浄	水洗	防錆	ニッケル・クロムめつき 外観上	

15/16

## 第19図

鉛浸出量 (mg/l)

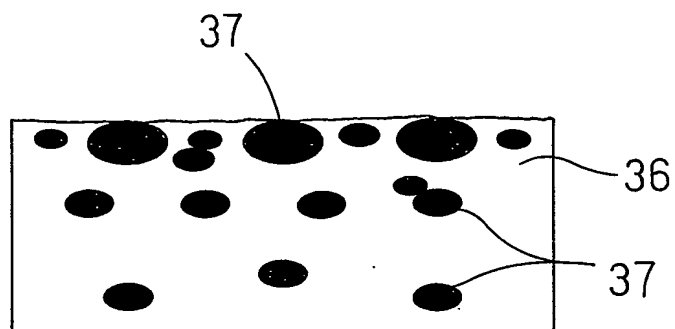
(補正值)



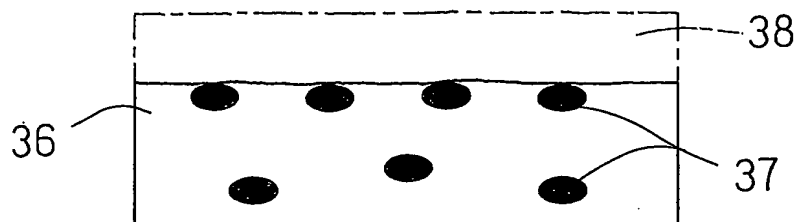
化学研磨時間 (秒)

16 / 16

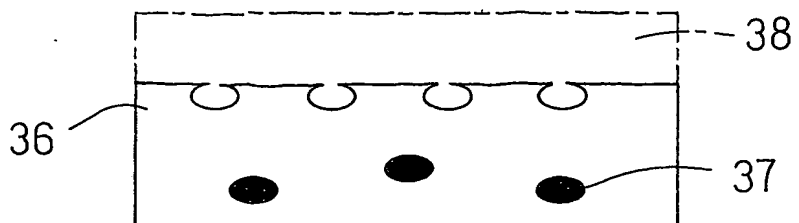
第 2 0 図



第 2 1 図



第 2 2 図



BEST AVAILABLE COPY

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11493

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C23G1/10, C23F15/00, B08B9/02, F16L58/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C23G1/10, C23F15/00, B08B9/02, F16L58/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X, A	EP 892084 A (KITZ CORP.), 20 January, 1999 (20.01.99), & JP 11-29887 A	<u>1-7, 16-23,</u> <u>29-35,</u> 8-15, 24-28
A	JP 2002-155391 A (Toto Ltd.), 31 May, 2002 (31.05.02), (Family: none)	1-35

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
09 December, 2003 (09.12.03)

Date of mailing of the international search report  
24 December, 2003 (24.12.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23G 1/10, C23F 15/00, B08B 9/02, F16L 58/02

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C23G 1/10, C23F 15/00, B08B 9/02, F16L 58/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926—1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971—2003年  
 日本国登録実用新案公報 1994—2003年  
 日本国実用新案登録公報 1996—2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
<u>X</u> A	EP 892084 A (KITZ CORPORATION) 1999. 01. 20 & JP 11—29887 A	<u>1-7, 16-23</u> <u>, 29-35, 8</u> - 15, 24-28
A	JP 2002—155391 A (東陶機器株式会社) 2002. 05. 31 (ファミリーなし)	1-35

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09. 12. 03

国際調査報告の発送日

24.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

鈴木正紀

4E

8520

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

